

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SINTÉTICOS MODIFICADOS

Gabriela Albara Lando

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Maio de 2023.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SINTÉTICOS MODIFICADOS

Gabriela Albara Lando

Tese em realização sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, co-orientação do Prof. Dr. Felipe Kessler, e orientação no exterior pela Prof. Dra. Minna Hakkarainen, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Maio de 2023

Dedico este trabalho a todos que nunca deixaram de acreditar na Ciência e apoiaram os cientistas durante a Pandemia de SARS-CoV-2, e a todos que não desistem de lutar para um país e um mundo mais igualitário e livre do fascismo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e professor, Dr. Daniel Eduardo Weibel, pelo incentivo em mais de uma década de trabalho em conjunto. Seu olhar e pensar científico sempre serão uma inspiração em minha vida. Obrigada pela amizade e apoio em vários momentos difíceis que vivi.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Felipe Kessler, por ter deixado o legado da pesquisa em degradação e biodegradação de polímeros em minhas mãos. Pelos anos de amizade e troca de conhecimento, pelo incentivo em seguir na carreira científica.

À minha orientadora no exterior, Prof. Dra. Minna Hakkarainen, por ter me aceito tão prontamente e sempre ter dado muito suporte ao desenvolvimento do meu trabalho, bem como a chance de desenvolver outros projetos de extrema relevância e que muito agregou ao meu saber.

À KTH, universidade de excelência, por ter fornecido tudo o que foi necessário para minhas análises e ter sido local de minha morada. A todos os colegas e amigos que fiz durante minha estadia na Suécia: Astrid & Jens, Nejla, Martin, Karin, Eva, Wenxiang, Tiziana, Niklas, Jen, Haris, Linnea, Xuan, Yunsheng, Giuseppe, Irene, Lotta, vocês foram fundamentais naquele ano! Obrigada por tanta troca de informações e saberes, pela gentileza ao me receberem, pelo ótimo ambiente de trabalho e pela integração. Tenho em vocês a amizade para toda a vida! Tack så mycket!

À Profa. Dra. Deborah Dick e MSc. Luana Bottezini, por todo auxílio e conhecimento sobre solos, além da amizade. Ao Dr. Fábio Baum, pelo olhar crítico e auxílio fundamental na apresentação e estatística dos dados. À Profa. Dra. Marilene Henning Vainstein, pela colaboração de longos anos, e ao Dr. William Lopes, por todo auxílio.

Aos colegas e ex-colegas do LAFOS, inúmeros para serem citados, por todos os momentos de auxílio e amizade. Foram longos anos sendo parte desse laboratório e vocês serão, para sempre, como uma família para mim.

À CAPES e CNPq, pelo aporte financeiro no Brasil e no exterior.

Aos meus inúmeros amigos, que não posso listar aqui para não cometer injustiças, que, mesmo longe, não deixaram de torcer por mim e desejar sempre meu melhor. Obrigada por toda a parceria, alegria, palavras de auxílio e consolo.

Aos meus queridos pais, Iva e Edgar, pelo suporte, auxílio, incentivo e amor por todos longos anos longe de casa e por sonharem comigo!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

1. Hydrolytic Degradation of Porous Crosslinked Poly(ϵ -Caprolactone) Synthesized by High Internal Phase Emulsion Templating. Nejla B. Erdal, Gabriela Albara Lando, Anilkumar Yadav, Minna Hakkarainen, Rajiv K. Srivastava. *Polymers*, 12(8), p. 1849, 2020.

2. UV-Surface Treatment of Fungal Resistant Polyether Polyurethane Film-Induced Growth of Entomopathogenic Fungi. Lando, G. A.; Marconatto, L.; Kessler, F.; Lopes, W., Schrank, A.; Vainstein, M. H.; Weibel, D. E. *International Journal of Molecular Science*, v.18, p.1536, 2017.

OUTROS TRABALHOS

3. Mechanistic Insights of Sn-Based Non-Chemically-Amplified Resists under EUV Irradiation. G.K. Belmonte; S.W. Cendron; P.G. Reddy; C.A.S. Moura; M.G. Moinuddin; J. Peter; S.K. Sharma; G. A. Lando; M. Puiatti; K.E. Gonsalves; D.E. Weibel. *Applied Surface Science*, 2020.

RESUMO

Polímeros sintéticos são empregados nas mais diversas áreas de produção e consumo, promovendo benefícios através de suas propriedades específicas, como resistência, estabilidade e durabilidade. Tais propriedades, quando não desejadas, fazem esses materiais possuírem lentas taxas de degradação, o que pode trazer diversos prejuízos socioeconômicos e ambientais, quando descartados de maneira incorreta, ou, então, pode afetar a saúde de animais e humanos, quando tais polímeros são usados em aplicações médicas e biotecnológicas. A etapa inicial no processo de degradação de polímeros pode se dar pela modificação de suas propriedades inertes, aumentando sua capacidade de interagir com o meio externo, seja de forma biótica ou abiótica. Na primeira parte do presente trabalho, filmes de polisulfona (PSU) e poli(tereftalato de etileno) (PET) tiveram suas superfícies modificadas por radiação UV na presença de gás oxigênio (O₂) e de vapores reativos de ácido acrílico (AA) e ácido adípico (AD). As amostras, antes e após as modificações, foram caracterizadas pelas técnicas de WCA, FTIR-ATR, SEC, TGA e DSC, detectando-se a inserção de grupamentos oxigenados e resultando em superfícies com características hidrofílicas após fotólises. Utilizou-se ensaios de degradação biótica (em solo) e abiótica (em meio aquoso) para avaliar o comportamento dos filmes modificados de PSU e PET. Os resultados obtidos confirmaram que a modificação superficial tem papel fundamental para a ocorrência de reações de hidrólise, que promovem a quebra das cadeias poliméricas e, por consequência, iniciam o processo de degradação do material. Na segunda parte deste trabalho, *scaffolds* porosos de policaprolactona (PCL) foram produzidos usando a técnica HIPE-ROP, com o monômero bis (ϵ -caprolacton-4-il) (BCY) atuando como agente reticulador e promovendo a modificação polimérica. A densidade de reticulação e a fração de volume da fase interna foram variadas para estudar o potencial efeito desses parâmetros na degradação hidrolítica, em água ultrapura, a 37 °C e 60 °C. Após diferentes tempos de hidrólise, as amostras sólidas remanescentes foram analisadas pelas técnicas de FTIR-ATR e MEV, enquanto as soluções aquosas foram analisadas por LDI-MS. O efeito da temperatura no processo de degradação e na liberação de produtos em fase aquosa foi significativo. Tal efeito também pode ser observado na análise de FTIR-IR, que exibiu um aumento pronunciado na intensidade da banda de absorção do grupo hidroxila, após 70 dias de hidrólise à 60 °C, indicando a clivagem significativa das cadeias poliméricas. A análise de LDI-MS provou a liberação de oligômeros pelas amostras, e as intensidades relativas dos picos massa/carga aumentaram em função do tempo, temperatura e densidade de reticulação, indicando maiores quantidades de produtos liberados.

Palavras-chave: Degradação polimérica, polímeros, superfície, UV, modificação superficial, reticulação, degradação abiótica, degradação biótica.

ABSTRACT

Synthetic polymers have been widely used for more than a century in the most diverse industries, resulting benefits through their specific properties, such as resistance, stability and durability. Those properties, when not desired, slow the polymer degradation rates, which could result in socioeconomic and environmental damages when the material is incorrectly disposed, or can affect the health of animals and humans if the polymers are used in medical and biotechnological devices intrabody. The initial step of polymers degradation processes can arise from the modification of their inert properties, increasing their ability to interact with the environment whereabouts, either in biotic or abiotic ways. In the first part of the present work, polysulfone (PSU) and polyethylene terephthalate (PET) films had their surfaces modified by UV radiation in the presence of an oxidizing atmosphere (O_2) and reactive vapors of acrylic acid (AA) and adipic acid (AD). The modified samples were characterized by WCA, FTIR-ATR, SEC, TGA and DSC, detecting the insertion of oxygenated groups which resulting hydrophilic surfaces. Degradation assays in soil and in aqueous media were used to evaluate modified PSU and PET films behavior. The results confirmed that surface modification plays a fundamental role in hydrolysis reactions, promoting the breaking of polymeric chains and, consequently, initiating the degradation process of the material. In the second part of this work, porous polycaprolactone (PCL) scaffolds were produced by HIPE-ROP. Bis(ϵ -caprolactone-4-yl) (BCY) monomer was used as crosslinker, promoting polymeric modification. The crosslinking density and volume fraction of the internal phase were varied in order to study the potential effect of these parameters on hydrolytic degradation at 37 °C and 60 °C in ultrapure water. After different hydrolysis times, the remaining solid samples were analyzed by FTIR-ATR and SEM, while the aqueous solutions were analyzed by LDI-MS. The effect of temperature on the degradation process and release of products in the aqueous phase was significant. The effect was also observed by FTIR-IR analysis, that showed a pronounced increase in the intensity of the hydroxyl group absorption band after 70 days of hydrolysis at 60 °C, indicating significant cleavage of the polymeric chains. The LDI-MS analysis showed the release of oligomers by the samples, and their relative m/z signal intensities increased with increasing time, temperature and crosslinking density, indicating larger amounts of released products.

Keywords: Polymer degradation, polymers, surface, UV, surface modification, crosslinking, abiotic degradation, biotic degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos simplificados de iniciação das principais reações fotoquímicas que podem ocorrer em compostos contendo grupo carbonila ⁸⁰	20
Figura 2. Representação da molécula de (a) ácido acrílico; (b) ácido adípico	22
Figura 3. Representação do monômero de PSU.....	24
Figura 4. Proposta de mecanismo simplificado do enxerto de grupos oxigenados sobre filme de PSU, durante e após a irradiação de UV na presença de atmosfera de O ₂	26
Figura 5. Representação do monômero de PET.	27
Figura 6. Esquema do modelo de reação de PET irradiado por plasma de O ₂ remoto, adaptado de Zhang <i>et al.</i> ⁷⁵	28
Figura 7. Representação do monômero de PCL.	29
Figura 8. Etapas da polimerização de emulsão de alta fase interna (HIPE), formando materiais chamados poliHIPE. (A, B) adição contínua e sob agitação de fase interna em fase contínua e obtenção da HIPE. (C) polimerização da HIPE. (D) projeção 2D de um poliHIPE. (E-G) formação de poros e aberturas do material. (H) imagem obtida por MEV de um poliHIPE. Figura traduzida de Dikici e Claeysens ¹⁵²	30
Figura 9. Representação da localização dos cinco maiores giros oceânicos.....	33
Figura 10. Mecanismos simplificados de reações de hidrólise em grupos funcionais de poliésteres e poliéteres.....	37
Figura 11. Esquema simplificado de uma análise de MALDI-MS.....	39
Figura 12. Imagem de satélite captada pelo Google Maps, com vista aérea das instalações da EMA-FURG. As marcas em vermelho simbolizam as áreas em que as amostras foram dispostas.....	47
Figura 13. WCA das amostras de PET e PSU, tratadas com vapores de AA e AD, em função do tempo de irradiação de luz UV.....	51
Figura 14. WCA das amostras de PET tratadas na presença de O ₂ , em função do tempo de irradiação de luz UV.	51

Figura 15. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU, não tratado e irradiados com AA, por 30 minutos, e AD, por 60 minutos.....	52
Figura 16. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET, não tratado e irradiados com AA, por 30 minutos; AD, por 60 minutos; O ₂ , por 180 minutos.....	54
Figura 17. Curvas TG/DTG das amostras de PSU, sem tratamento e tratadas com AA e AD. As linhas tracejadas indicam as derivadas de cada curva.....	56
Figura 18. Curvas TG/DTG das amostras de PET, sem tratamento e tratadas com AA, AD e O ₂ . As linhas tracejadas indicam as derivadas de cada curva.....	57
Figura 19. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU (a) e PET (b) não tratados, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo.....	62
Figura 20. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU não tratado (em preto pontilhado), e tratados com irradiação UV na presença de (a) AA e (b) AD, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo (preto, vermelho e azul, respectivamente).....	63
Figura 21. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET não tratado (em preto pontilhado), e tratados com irradiação UV na presença de (a) AA e (b) AD, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo (preto, vermelho, azul, respectivamente).....	64
Figura 22. Massa molar ponderal média (M _w), massa molar numérica média (M _n) e polidispersão (PDI) para os filmes de PSU não tratados e tratados com AA e AD, antes e após Ensaio de Degradação em Solo, por 1, 3, 5, 7, 11 e 18 meses.....	67
Figura 23. Exemplo de código para amostra após ensaio de degradação hidrolítica.....	69
Figura 24. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PSU (U11, U21 e U31), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com H ₂ O.....	70
Figura 25. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PSU (U12, U22 e U32), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com SOW.....	71

Figura 26. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PET (E11, E21, E31 e E41), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com H ₂ O.....	73
Figura 27. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PET (E12, E22, E32 e E42), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com SOW.....	73
Figura 28. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU sem tratamento antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1650 cm ⁻¹ ; (b) Região 1200 - 600 cm ⁻¹ .	75
Figura 29. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU + UV 30 min AA antes e após degradação hidrolítica em H ₂ O, de forma estática, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1620 cm ⁻¹ . (b) Região 1620 - 600 cm ⁻¹	76
Figura 30. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU + UV 60 min AD antes e após degradação hidrolítica em H ₂ O, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1620 cm ⁻¹ . (b) Região 1620 - 600 cm ⁻¹	77
Figura 31. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PET sem tratamento antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 60 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm ⁻¹ . (b) Região 2000 - 600 cm ⁻¹	78
Figura 32. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de <i>PET + UV AA 30 min</i> antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm ⁻¹ . (b) Região 2000 - 600 cm ⁻¹ .	79
Figura 33. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de <i>PET + UV AD 60 min</i> antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 60 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm ⁻¹ . (b) Região 2000 - 600 cm ⁻¹	79
Figura 34. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de <i>PET + UV O₂ 120 min</i> antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm ⁻¹ . (b) Região 2000 - 600 cm ⁻¹	80

Figura 35. Distâncias euclidianas com relação aos espectros de FTIR-ATR das amostras de PSU após ensaio de Degradação Hidrolítica.	82
Figura 36. Distâncias euclidianas com relação aos espectros de FTIR-ATR das amostras de PET após ensaio de Degradação Hidrolítica.	83
Figura 37. Gráficos de Mn, Mw e PDI para as amostras de PSU, antes e após 30 e 180 dias de ensaio de Degradação Hidrolítica, nas diferentes condições estudadas.	85
Figura 38. Esquema da reação de polimerização por abertura de anel do monômero de CL e reticulação in situ com adição de BCY. Adaptada de Pal et al. ¹⁰¹	87
Figura 39. Microscopias eletrônicas de <i>scaffolds</i> de PCL antes do ensaio de degradação hidrolítica. (a) PCL-01, (b) PCL-13, (c) PCL-23, (d) PCL-33.....	92
Figura 40. Microscopias eletrônicas da superfície dos <i>scaffolds</i> PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01 antes (Não degradado) e após ensaios de degradação (70 dias à 37°C, 21 dias e 70 dias à 60°C).	93
Figura 41. Espectros de FTIR-ATR dos <i>scaffolds</i> PCL-01, PCL-12, PCL-22 e PCL-32 antes do ensaio de degradação hidrolítica, com representação estrutural da molécula de PCL.	95
Figura 42. Espectros de FTIR-ATR das amostras PCL-01, PCL-12, PCL-22 e PCL-32, antes e após a degradação hidrolítica por 70 dias e em 60 °C. As amostras degradadas são indicadas pela letra D após o nome. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3600 e 1600 cm ⁻¹ . (b) Ampliação do espectro original na região entre 1500 cm ⁻¹ e 600 cm ⁻¹	97
Figura 43. Espectro de massas da amostra aquosa PCL-22 após 70 dias em degradação hidrolítica, a 60° C.	99
Figura 44. Espectros de LDI-MS das amostras PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01 após degradação hidrolítica durante 70 dias, a 60°C.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de decomposição (°C) e quantidade de resíduo (%/massa) obtidas por análise de TG/DTG das amostras de PSU e PET tratados e não tratados.	57
Tabela 2. Dados obtidos por DSC de temperatura de transição vítrea (PSU e PET), temperatura de fusão e grau de cristalinidade (PET) dos filmes tratados e não tratados.....	58
Tabela 3. Valores médios de massa molar ponderal média (Mw), massa molar numérica média (Mn) e polidispersão (PDI), obtidos via SEC, das amostras de PSU.	60
Tabela 4. Dados meteorológicos dos períodos de Ensaio de Degradação em Solo, na cidade de Rio Grande-RS.....	61
Tabela 5. Dados obtidos por DSC de temperatura de transição vítrea (PSU e PET), temperatura de fusão e grau de cristalinidade (PET) dos filmes tratados e não tratados após 18 meses em Ensaio de Degradação em Solo.....	65
Tabela 6. Temperaturas de decomposição (°C) e quantidade de resíduo (%/massa) obtidas por TG/DTG das amostras de PSU e tratados e não tratados após 7 e 18 meses de ensaio de Degradação em Solo.....	66
Tabela 7. Esquema de codificação para as amostras poliméricas em ensaio de degradação hidrolítica.	69
Tabela 8. Formulações HIPE para a síntese dos <i>scaffolds</i> de PCL reticulados.....	88
Tabela 9. Propriedades térmicas dos <i>scaffolds</i> de PCL reticulados e de PCL comercial.	90
Tabela 10. Atribuições das bandas dos espectros de FTIR-ATR de scaffold reticulado (PCL-22) e não reticulado (PCL-01).....	96
Tabela 11. Atribuição dos principais picos dos produtos de degradação solúveis em água, com suas respectivas razões massa/carga, observadas por LDI-MS	100
Tabela 12. Visão geral dos produtos de degradação detectados por LDI-MS das amostras PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01, após diferentes tempos de ensaio e nas temperaturas de 37°C e 60°C, onde X corresponde aos íons detectados.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

3D – Tridimensional	NEXAFS – Espectroscopia de
AA – ácido acrílico	Absorção de Raios-X de Estrutura Fina
ABIPET – Associação Brasileira da	Próxima da Borda
Indústria do PET	PAA – poli(ácido acrílico)
AD – ácido adípico	PAS – poli(aril sulfona)
ASTM – American Society for Testing	PCL – policaprolactona
and Materials	PDL – pentadecanolida
AFM – Microscópio de Força Atômica	PDXO – poli(1,5-dioxepan-2-ona)
BP – benzofenona	PE – polietileno
BCY – bis (ϵ -caprolacton-4-il)	PEG – polietileno glicol
BCP – 2,2'-bis-(ϵ -caprolacton-4-il)	PEK – poli(éter cetona)
CL – caprolactona	PES – poli(éter sulfona)
DHB – ácido 2,5-dihidróxidobenzóico	PET – poli(tereftalato de etileno)
DTG – Derivada primeira da	PEU – poli(éter uretano)
termogravimetria	PGLA – poli(ácido láctico-co-ácido
DSC – Calorimetria Diferencial	glicólico)
Exploratória	PHB – polihidroxibutirato
DXO – (1,5-dioxepan-2-ona)	PHBV – polihidroxibutirato-co-valeriato
EMA – Estação Marinha de	PLA – poli(ácido láctico)
Aquacultura	PP – polipropileno
ESI – Ionização por Eletrospray	PPDL – poli(pentadecanolida)
FD – Dessorção por Campo	PS – poliestireno
FPT – Departamento de Tecnologia de	PS/DVB – poliestireno/divinil benzeno
Fibras e Polímeros	PSU – polisulfona
FURG – Universidade Federal de Rio	PVA – poli(acetato de vinila)
Grande	PVC – poli(cloreto de vinila)
FTIR-ATR – Espectroscopia de	PTFE – politetrafluoroetileno
Infravermelho por Transformada de	PU – poliuretano
Fourier e Refletância Total Atenuada	RMN – Ressonância Magnética
GC – Cromatografia Gasosa	Nuclear
GMA – Gicidilmetacrilato	SALDI – Dessorção/Ionização a Laser
GPC – Cromatografia de Permeação	Auxiliada por Superfície
em Gel	SEC – Cromatografia por Exclusão de
HEMA – 1-hidróxietilmetacrilato	Tamanho
HIPE-ROP – Polimerização de	SIMS – Espectrometria de Massas por
Abertura de Anel por Emulsão de Alta	Ions Secundários
Fase Interna	SOW – Água do mar artificial
ISO – International Organization for	SR – Radiação Síncrotron
Standardization	TG – Termogravimetria
KTH – Royal Institute of Technology	THF – Tetrahidrofurano
LC – Cromatografia Líquida	ToF – Analisador por Tempo de Voo
LDI – Dessorção/Ionização a Laser	UFRGS – Universidade Federal do Rio
MAA – ácido metacrílico	Grande do Sul
MALDI – Dessorção/Ionização a Laser	UV – Ultravioleta
Auxiliada por Matriz	VUV – Ultravioleta de Vácuo
MEV – Microscopia Eletrônica de	XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons
Varredura	de Raios-X
MS – Espectrometria de Massas	WCA – Ângulo de Contato em Água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	18
2.1.1 Modificação Superficial de Polímeros	19
2.1.2 Modificação por Reticulação.....	22
2.2 POLISULFONA.....	23
2.3 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	26
2.4 POLICAPROLACTONA	28
2.4.1 PCL e Engenharia de Tecidos	29
2.5 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE.....	31
2.6 (BIO)POLÍMEROS E (BIO)DEGRADAÇÃO	33
2.7 ESPECTROMETRIA DE MASSAS E POLÍMEROS	38
2.7.1 DESSORÇÃO/IONIZAÇÃO A LASER (LDI-MS)	41
3. OBJETIVOS.....	42
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4. METODOLOGIA – PARTE 1	44
4.1 MATERIAIS E PREPARO DOS FILMES DE PET E PSU	44
4.1.1 Fotofuncionalizações	44
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	45
4.3 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO	46
4.4 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA	47
4.4.1 Substitute Ocean Water (SOW).....	48
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PÓS-ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO.....	48
4.5.1 Análise das Amostras Líquidas Pós-Ensaio de Degradação	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PSU E PET.....	50
5.2 DEGRADAÇÃO EM SOLO.....	60
5.3 DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA	68
6. METODOLOGIA – PARTE 2	86
6.1. MATERIAIS E PREPARO DOS SCAFFOLDS DE PCL.....	86
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS	88
6.3 DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA	88

6.3.1	Análises Após Ensaio de Degradação Hidrolítica	89
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
7.1	SCAFFOLDS DE PCL.....	90
8.	CONCLUSÕES.....	105
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos, pertencentes à classe de materiais poliméricos, desde sua descoberta, no final do século XIX, são empregados na substituição de materiais naturais e não renováveis, como cascos de tartaruga, marfim e madeira¹⁻³. Utilizados em muitas áreas desde então, os polímeros sintéticos tiveram um grande impacto na sociedade moderna, trazendo higiene, segurança, bem-estar, saúde e conforto por meio de suas propriedades específicas, como resistência, estabilidade e durabilidade⁴. O amplo consumo, crescente a cada ano, levou a uma produção mundial de 390,7 milhões de toneladas de plásticos no ano de 2021, sendo 90,2% desse total plásticos sintetizados a partir de combustíveis fósseis⁵.

Apesar dos inúmeros benefícios que os plásticos trouxeram, sendo sua descoberta e utilização consideradas um dos maiores avanços tecnológicos da Era atual, também são causadores de inúmeros e grandes problemas⁶. A alta produção de produtos poliméricos sem visar seu destino pós-consumo, o baixo potencial de reciclagem e a não inserção numa economia circular, resultam na poluição de todos os ecossistemas do globo terrestre, levando à morte milhares de animais todos os anos, poluindo solos, alimentos e águas, mesmo após tratamentos, e afetando a saúde de toda a população⁷⁻¹³.

Muitos são os esforços globais para evitar e reduzir a poluição ocasionada pelo descarte incorreto dos materiais plásticos¹⁴⁻¹⁷, mas a estimativa é de que entre 60 e 99 milhões de toneladas de plásticos foram dispostos inadequadamente no meio ambiente em 2015, representando 47% do total de resíduos gerados anualmente. Esses números serão ainda maiores nos próximos anos, caso medidas efetivas não sejam tomadas, ou caso a produção de polímeros, principalmente para a utilização em produtos de uso único¹⁸, não for diminuída¹⁹.

Além das políticas públicas de manejo de resíduos e da diminuição da produção e uso dos plásticos, faz-se necessário substituir o uso dos polímeros tradicionais, desenvolvendo e utilizando biopolímeros ou modificando os polímeros sintéticos já existentes, tornando-os deterioráveis e/ou degradáveis em situações específicas pós-consumo, sem alterar suas inerentes características termomecânicas^{20,21}. É importante, também, entender os processos de degradação

dos polímeros, a fim de utilizar deste conhecimento para sugerir formas de combate à poluição provocada pelos mesmos.

A modificação de superfícies através da irradiação dos materiais com luz ultravioleta (UV)^{22,23} e ultravioleta de vácuo (VUV)^{24,25} é uma área bem estabelecida e com diversas aplicações, como em bioengenharia e biotecnologia^{21,26-32}. Aliando a radiação UV com gases ou vapores reativos, pode-se obter superfícies homoganeamente modificadas e com baixo grau de contaminação. A eficiência da técnica, já demonstrada em diversos trabalhos, pode ser utilizada para favorecer os processos de deterioração e degradação em polímeros sintéticos que, em sua maioria, são originalmente inertes³³⁻³⁹.

Lateralmente à urgente questão ambiental relacionada aos polímeros sintéticos, alguns destes, desenhados ou modificados para serem biodegradados, são de grande importância médica e biomédica, especialmente na área de engenharia de tecidos^{40,41}. Poliésteres alifáticos biodegradáveis são há muito estudados e aplicados devido às suas propriedades e biocompatibilidade, mas é necessário que sua degradação ocorra de forma controlada, conhecendo-se os produtos de degradação que serão liberados no corpo humano ou animal em que estiverem inseridos. Isto é importante para minimizar problemas inflamatórios e incentivar a recuperação tecidual, ou, então, para compreender os mecanismos quando aplicados para a liberação controlada de fármacos^{42,43}.

Usando de ensaios de degradação e diversas técnicas analíticas, este trabalho multidisciplinar tem como objetivo estudar a relação entre os polímeros sintéticos, suas modificações e como fatores bióticos e abióticos influenciam na deterioração e degradação dos materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

A modificação polimérica anda lado a lado com a própria descoberta e utilização dos polímeros. Seja na utilização do betume com óleo de lavanda para a mumificação egípcia, seja na adição de enxofre às borrachas naturais, modificações químicas surgiram com a intuito de alterar e melhorar as propriedades de superfície e físico-químicas dos materiais que são formados pelo que, hoje, conhecemos como macromoléculas. O primeiro material termofixo que se tem conhecimento foi o Ebonite, sendo um dos primeiros plásticos desenvolvidos pela indústria do século XIX através da modificação química de um material natural. Ainda no final da década de 1850, Alexander Parkes observou a formação de uma substância dura, elástica e à prova d'água, após a evaporação dos solventes do colódio (solução de nitrocelulose em álcool e éter para revelações fotográficas). Surgiu, assim, a Parkesine, um material termoplástico, e à Parkes é creditada a primeira tentativa da exploração comercial de um polímero quimicamente modificado^{2,44}.

Até o início do século XX, os únicos materiais plásticos disponíveis provinham de polímeros naturais, como goma-laca, guta-percha, látex e celulose. A partir da virada dos anos 1900, experimentos utilizando formaldeído e fenol levaram à descoberta de novos tipos de materiais, obtendo-se grande sucesso comercial com o surgimento das primeiras resinas totalmente sintéticas². Desde então, uma infinidade de elastômeros, plásticos termofixos, termoplásticos, espumas e fibras foram desenvolvidos, e, com eles, surge a necessidade de utilização em diferentes áreas, desde a construção civil, até equipamentos médicos⁴⁵. As modificações se tornaram as principais formas de obtenção de melhores propriedades poliméricas para diferentes aplicabilidades destes materiais, impulsionadas, principalmente, pelo alto custo no desenvolvimento de novos polímeros e pela necessidade de se seguir por rotas mais ambientalmente sustentáveis⁴⁶. Muitas podem ser as técnicas utilizadas para alcançar as mudanças necessárias e requeridas nas propriedades poliméricas^{44,47-54}, como a modificação superficial utilizando radiação UV e a modificação por *crosslinking* (reticulação).

2.1.1 Modificação Superficial de Polímeros

O objetivo da modificação superficial é alterar apenas a superfície do material, sem atingir as características químicas e físicas do *bulk* polimérico, como suas propriedades térmicas e mecânicas. De acordo com Guillet⁵⁵, para que um polímero seja modificado superficialmente são necessários os seguintes fatores: apenas camadas finas podem ser alteradas, na ordem de nanômetros; é necessário que haja a criação de ligações covalentes, para que a modificação resista ao tempo; quando requerido, que não haja modificação das propriedades óticas do material; e, o processo deve ser viável quanto à homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade e custo.

Várias são as técnicas que podem ser empregadas para modificar superfícies poliméricas, como descarga de corona^{26,56-60}, plasma^{57,61-67} e enxerto em meio químico^{68,69}. Ainda que há muito estudadas e com resultados positivos, tais técnicas possuem limitações, principalmente referentes ao não total controle dos grupos enxertados, ocorrência de plastificação e possível contaminação das superfícies⁷⁰.

Para evitar esses contratempos, uma técnica a ser utilizada é de enxerto induzido por radiação eletromagnética. Esta técnica se baseia na excitação eletrônica das moléculas da superfície polimérica através da radiação UV^{22,35}, radiação VUV^{24,71-75} ou radiação sincrotron (SR)⁷⁶. Tal irradiação pode promover o rompimento de ligações químicas e formação de radicais livres na região superficial do polímero. Os radicais, quando em contato com outro composto ou monômero, podem formar ligações covalentes, assim ocorrendo a enxertia de novos grupos funcionais na superfície. Diferente da técnica de enxerto em meio químico, que utiliza solventes para promover a introdução de grupos específicos na superfície polimérica, a técnica com UV *à seco* utiliza reagentes gasosos ou em estado vapor^{37,77}, diminuindo a chance de contaminação ou a plastificação do material. Entretanto, para que a modificação via radiação UV ocorra, o polímero deve conter em sua estrutura grupos cromóforos, que são aqueles que possuem a capacidade de absorver energia na região do UV e do visível. Assim, absorvendo os fótons, esses grupos podem ser levados a um estado metaestável, por exemplo, uma espécie radical, que irá se ligar ao grupo a ser posteriormente enxertado. Se nem o material ou a espécie a ser enxertada possuírem grupos fotorreativos, a utilização de compostos fotossensibilizadores ou fotoiniciadores se faz necessário⁷⁸.

A excitação por radiação UV de compostos carbonílicos, dentre eles algumas classes de polímeros, pode seguir por mecanismos de reação que são chamados de tipo Norrish I e tipo Norrish II. A reação tipo Norrish I é baseada na clivagem na posição alfa de carbonilas excitadas de poliésteres, por exemplo, que pode resultar em cisões homolíticas e levar à formação de radicais. Já a reação tipo Norrish II trata da abstração intramolecular de hidrogênio pela carbonila excitada do éster, geralmente levando à formação de uma ligação C=C no carbono β em relação à carbonila. Outra reação que pode ocorrer em compostos carbonílicos é a Abstração de Hidrogênio. Ao ocorrer a excitação da carbonila pela radiação UV, um átomo de H em posição γ -carbonila é abstraído^{33,79}. As reações descritas são representadas pela Figura 1.

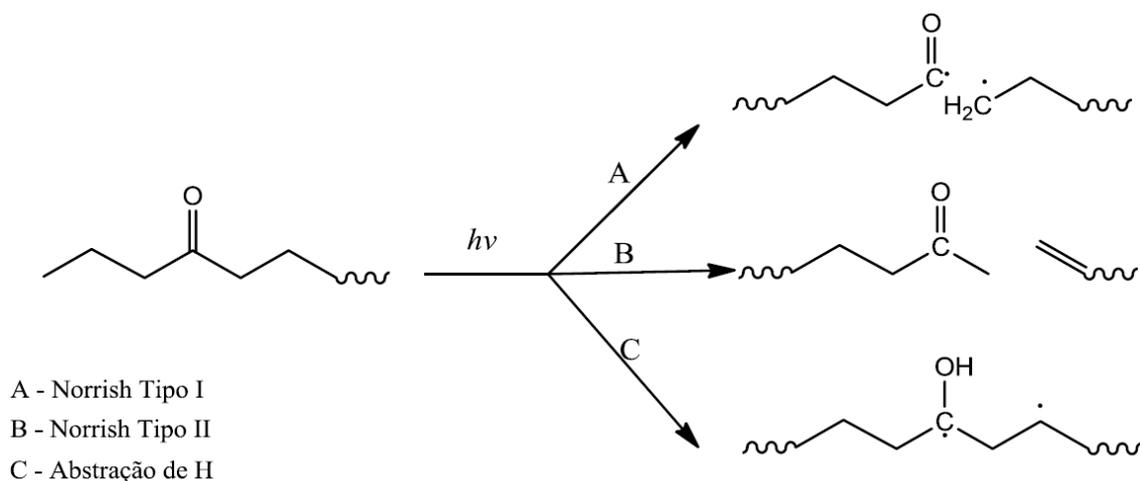


Figura 1. Mecanismos simplificados de iniciação das principais reações fotoquímicas que podem ocorrer em compostos contendo grupo carbonila⁸⁰.

Superfícies de polietileno (PE) e poliestireno (PS) foram funcionalizadas utilizando ácido acrílico (AA) e benzofenona (BP) em estado vapor, com a ativação induzida por lâmpada UV, concluindo-se que, devido à abstração de seus hidrogênios dos carbonos terciários, o PS obteve maior grau de modificação^{81,82}. A radiação UV também foi utilizada na modificação de filmes finos de poliuretano (PU), com a caracterização realizada pelas técnicas Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X de

Estrutura Fina (NEXAFS)^{21,36,77}. Com essas análises, comprovou-se que, quando a irradiação ocorre na presença de oxigênio, há o aumento da concentração de grupos oxigenados na superfície das amostras, mas a concentração de carbono diminui. A esse aumento de grupos contendo oxigênio se deve a modificação na molhabilidade do material, tornando as superfícies de PU hidrofílicas. Utilizou-se da técnica da irradiação em meio seco na modificação superficial do poli(acetato de vinila) (PVA), mas com uma fonte de radiação VUV, obtendo-se superfícies superhidrofílicas após 30 minutos de fotólise. Este resultado foi possível devido ao fácil rompimento da cadeia polimérica quando irradiada por comprimentos de onda menores de 200 nm, o que leva à formação de radicais que podem capturar o O₂ da atmosfera, enxertando grupos oxigenados na superfície do polímero⁸³. Filmes de poli(éter cetonas) (PEK) foram modificados com irradiação UV nos comprimentos de onda de 184,9 nm e 253,7 nm, o que promoveu a formação de novos grupos ésteres, aumentando a hidrofiliabilidade e adesão do material⁸⁴. O mesmo comportamento foi observado em filmes de poli(éter uretano) (PEU) que, ao serem irradiados por 30 e 120 minutos com luz UV na presença de atmosfera oxidante, obtiveram a alteração da molhabilidade e a identificação da formação de novos grupos carboxílicos através de análises de FTIR-ATR³⁹.

A absorção da luz em determinados comprimentos de onda pelas carbonilas de monômeros, como o ácido acrílico (AA) ou ácido adípico (AD) (Figura 2), seguindo de sua excitação, também podem levar a reações do tipo Norrish. Ao serem irradiados com luz UV, quando na presença de uma superfície polimérica, os radicais formados podem reagir entre si ou abstrair hidrogênios da cadeia do polímero, ocorrendo, então, uma eficiente reação de polimerização do monômero sobre a superfície^{21,77}. Modificações superficiais utilizando vapores de AA em contato com polímeros como PS, PU, polisulfona (PSU) e polipropileno (PP), mostraram a formação de filme de poli(ácido acrílico) (PAA) sobre a amostra polimérica, sendo confirmada a presença de grupos carbonil e hidroxil na superfície das mesmas^{34,36,39}.

Através do conhecimento adquirido na fotopolimerização de AA sobre superfícies poliméricas, este trabalho traz como novidade o AD, um ácido dicarboxílico de cadeia maior e saturada, como monômero a ser utilizado na modificação superficial de polímeros sintéticos.

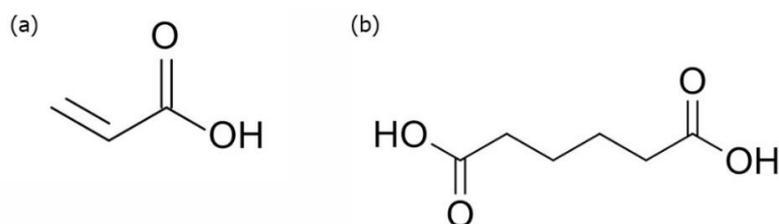


Figura 2. Representação da molécula de (a) ácido acrílico; (b) ácido adípico

2.1.2 Modificação por Reticulação

Desde sua descoberta, os polímeros foram ligados à outras substâncias ou a outros polímeros através de reações químicas. Vulcanização da borracha, cura de tintas e couros, entre outros, eram processos cotidianos², mas que só foram ser estudados e relacionados uns aos outros após a definição de macromolécula. A reticulação foi primeiramente definida como sendo o processo onde ligações covalentes eram criadas entre duas ou mais cadeias poliméricas. No processo evolutivo da área de polímeros, outras formas de reticulação foram sendo estudadas e classificadas em ligações químicas e físicas, resultando em propriedades diferentes nos polímeros as quais eram aplicadas⁸⁵. O grau de reticulação, a regularidade das ligações formadas e a presença ou não de regiões cristalinas no polímero original, são os principais fatores a influenciar as propriedades físicas que o polímero reticulado adquirirá. As reticulações formadas intra e intermolecularmente restringem os movimentos das cadeias poliméricas, resultando em polímeros mais resistentes à fatores ambientais, à solventes e outras substâncias químicas, maior resistência mecânica, entre outras propriedades⁸⁶.

Enquanto as reticulações físicas são formadas por interações moleculares fracas⁸⁷⁻⁸⁹, as reticulações químicas são estáveis e as ligações covalentes formadas são praticamente irreversíveis. As reações químicas de reticulação podem ser iniciadas por calor, pressão, mudança no pH do meio de polimerização ou por exposição à radiação^{90,91}. Assim, não há apenas um mecanismo que represente as inúmeras formas de se reticular um material, pois cada reação dependerá do tipo e quantidade de polímero e de agentes reticulantes utilizados, bem como das condições de cada reação⁹².

Poliésteres saturados e insaturados podem ter suas propriedades químicas e físicas modificadas por meio da reticulação⁹³⁻⁹⁵, muitos, especialmente, para fins biomédicos⁹⁶. Características mecânicas específicas e padrões de degradação podem ser alcançados com o uso de agentes reticulantes multifuncionais na síntese por copolimerização de monômeros ou a partir de polímeros. Filmes reticulados foram formados utilizando anidrido adípico na presença de um epóxido bifuncional como agente reticulante⁹⁷. O agente reticulante 2,2'-bis-(ϵ -caprolacton-4-il) propano (BCP) foi utilizado para a obtenção de filmes degradáveis de poli(1,5-dioxepan-2-ona) (PDXO)⁹⁸ e na copolimerização de 1,5-dioxepan-2-ona (DXO) e caprolactona (CL), obtendo-se aumento nos valores de módulo de Young, mas diminuição na elongação de ruptura, conforme a quantidade de CL adicionada, relacionando esta quantidade também a uma maior estabilidade térmica e densidade de reticulações formadas no material⁹⁹. Materiais totalmente biodegradáveis em diversos meios foram feitos a partir da reticulação de CL com bis (ϵ -caprolacton-4-il) (BCY), uma lactona tetra-funcional e de estrutura similar ao monômero de caprolactona¹⁰⁰. O mesmo BCY foi utilizado na reticulação *in-situ* durante a eletrofição de policaprolactona (PCL), resultando no aumento das propriedades mecânicas e estabilidade da arquitetura macromolecular das fibras, mas sem afetar sua biodegradação¹⁰¹.

2.2 POLISULFONA

O PSU foi desenvolvido pela Union Carbide em 1965, através da reação entre difenilsulfona e bisfenol-A, eliminando cloreto de sódio como subproduto. O poliéter resultante foi um dos primeiros termoplásticos feitos para utilização em altas temperaturas. É um polímero transparente e rígido, amorfo e levemente hidrofóbico, podendo ser utilizado entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem perder suas propriedades físicas e mecânicas. Altamente resistente a soluções e solventes de pH entre 2 a 13 e em muitos solventes não polares, tem resistência à compactação e pode ser utilizado em meios que necessite de altas pressões. Sua grande estabilidade à hidrólise e às altas temperaturas permite o uso em aplicações médicas que exigem autoclavagem e esterilização à vapor^{102,103}.

Por todas essas propriedades e características, o PSU é muito utilizado na fabricação de membranas para diversas aplicações, como filtração de água e separação de gases¹⁰⁴. Como resina, é amplamente utilizado na fabricação de peças e equipamentos eletrônicos, domésticos, médico-hospitalares e na indústria automobilística. Com extensa aplicação em diversas áreas, o PSU acaba por ser um polímero de difícil descarte ou reutilização, sendo necessário um manejo correto pós-consumo. A estrutura química da unidade de repetição do PSU é apresentada na Figura 3.

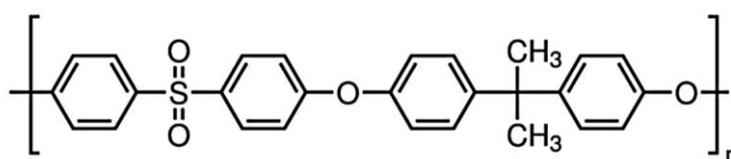


Figura 3. Representação do monômero de PSU.

Os estudos de modificações químicas na superfície de PSU visam, em sua maioria, o aumento de sua hidrofiliabilidade, uma característica importante quando na aplicação do polímero em membranas de purificação da água e outras aplicações biotecnológicas¹⁰⁵. Modificações em membranas de PSU utilizando soluções monoméricas diversas são reportados na literatura. Yamagishi *et al.* enxertaram na superfície das membranas 1-hidróxiethylmetacrilato (HEMA), glicidilmetacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA), obtendo um maior fluxo da solução de estudo, quando comparadas à membranas não modificadas¹⁰⁶. O aumento da hidrofiliabilidade de membranas de poli(éter sulfona) (PES) foi obtido por Kilduff e colaboradores ao enxertaram N-vinil-2-pirrolidona na superfície das mesmas¹⁰⁷. Béquet *et al.* utilizaram AA e concluíram que a velocidade e tempo de contato com solução monomérica influencia na modificação da membrana¹⁰⁸. Ulbricht e Riedel polimerizaram AA sobre membranas e fibras de PSU, observando que o aumento na modificação é proporcional ao tempo de irradiação UV ou concentração do monômero¹⁰⁹.

O método de modificação de monômeros em estado vapor ou gasoso também passa a ser utilizado. Membranas de PSU se tornaram sensíveis ao pH e com diferentes graus de permeabilidade à riboflavina quando modificadas utilizando

lâmpada de média pressão de mercúrio de 450W e polimerizando-se PAA em suas superfícies¹¹⁰. A molhabilidade obtida em filmes finos de PSU após irradiação UV por 120 minutos na presença de vapores de AA foi conservada durante o período observável de 65 dias, indicando a formação de ligações covalentes e estáveis entre o polímero e o PAA formado³⁶. Kessler *et al.* comprovaram o efetivo enxerto de grupos oxigenados na superfície de filmes de PSU, irradiados por 120 minutos com luz UV, por meio de análises de FTIR-ATR, XPS e NEXAFS³⁷.

Yamagishi *et al.* demonstraram que membranas de PSU, PES e poliarilsulfona (PAS) podem ser modificadas sem a utilização de fotoiniciadores, pois são polímeros intrinsecamente fotossensíveis¹⁰⁶. Por possuírem grupos cromóforos em suas estruturas, são capazes de absorver irradiação UV quando esta possui o comprimento de onda específico para a absorção pelos polímeros. O mecanismo de fotoenxerto induzido por UV em PES foi proposto, tendo como primeira etapa a absorção da radiação pelos cromóforos fenila, resultando na clivagem da ligação C-S do grupo sulfônico. Esta clivagem gera dois radicais reativos no final de cada nova cadeia. O radical sulfonila pode perder seu grupo sulfônico, resultando em outro radical arila^{106,111}.

Gancarz *et al.* e Kessler estão de acordo quanto ao mecanismo de fotopolimerização de PAA sobre os filmes de PSU^{33,62}. Ao ocorrer a absorção da radiação UV, há a ativação da superfície polimérica pela abstração de um H. Após, grupos ésteres e peróxidos são ligados aos radicais formados e os monômeros de AA são enxertados, polimerizando-se sob forma de PAA. Kessler também propôs o mecanismo de modificação de PSU sob atmosfera oxidante³³. Tal proposta é similar ao utilizando PAA, com a ativação da superfície pela abstração de H, formação de grupos peróxido, seguido do enxerto de grupos oxigenados na superfície. Este mecanismo foi sugerido após análises espectroscópicas e posteriormente verificado por Albara Lando¹¹². A representação deste mecanismo é mostrada na Figura 4.

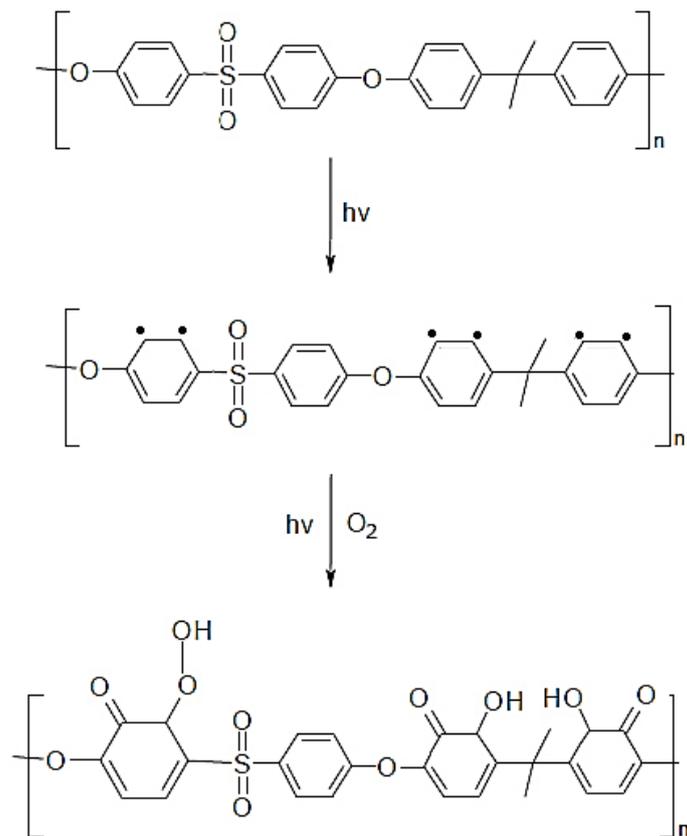


Figura 4. Proposta de mecanismo simplificado do enxerto de grupos oxigenados sobre filme de PSU, durante e após a irradiação de UV na presença de atmosfera de O_2 .

2.3 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Poliésteres saturados começaram a ser estudados em 1929, através da polimerização de propileno glicol e ácido adípico, mas o polímero mais importante dessa classe, o poli(tereftalato de etileno) (PET), foi patenteado em 1941 e produzido pela primeira vez em larga escala no ano de 1953^{1,3}. A reação de polimerização por condensação do etileno glicol com ácido tereftálico resulta em um termoplástico semicristalino, leve e com excelentes propriedades mecânicas, como resistência a quebra, fadiga e fricção. Com temperaturas de transição vítrea em torno de 67 °C para PET amorfo e 81 °C para PET cristalino, é uma resina altamente utilizada na substituição do vidro em embalagens de bebidas carbonatadas^{113,114}. Devido à variação do grau de cristalização do material, relacionado ao tipo de processamento utilizado, a resina PET é empregada em garrafas, embalagens

alimentícias, fibras, além de importante polímero para as indústrias têxtil, automobilística e de eletrônicos.

Por ser uma resina de baixo custo e de diversas aplicabilidades, ocupa a 7ª posição na produção mundial de polímeros, perdendo para PP, PE de alta e baixa densidades, poli(cloreto de vinila) (PVC) e termofixos e plásticos reciclados⁵. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), a sua reciclagem chegou a 56,4% do total descartado no país em 2021, sendo a reciclagem mecânica a técnica mais utilizada¹¹⁵. A estrutura química do monômero de PET é apresentado na Figura 5.

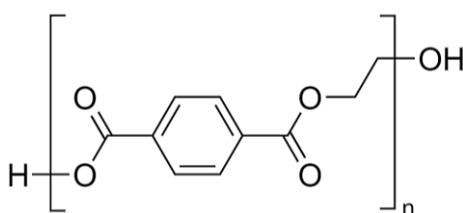


Figura 5. Representação do monômero de PET.

Apesar do número de reciclagem ser superior ao de outros tipos de polímeros, produtos feitos de PET são encontrados em grandes quantidades no meio ambiente, sendo esperado uma quantidade superior a reportada, já que sua densidade é maior que a densidade da água e pode estar acumulando no fundo de rios e oceanos¹¹⁶⁻¹¹⁸.

O comportamento de filmes de PET quando irradiados por uma lâmpada de xenônio 172 nm foi estudado utilizando XPS, Tof-SIMS e AFM, concluindo-se que houve perda de grupos carboxílicos e consequente formação de ácidos de tais grupos, sem alteração da morfologia superficial, quando 16 J/cm² foi a fluência total empregada¹¹⁹. A técnica de modificação por plasma foi utilizada para polimerizar PAA e polietilenoglicol (PEG) na superfície de filmes de PET, obtendo-as com caráter hidrofílico pelo aumento da concentração de grupos oxigenados, observados por XPS, e drástica alteração da morfologia¹²⁰. Cadeias de PAA também foram enxertadas sobre filmes de PET através de copolimerização induzida por raios-γ, sugerindo-se que a ligação do monômero com a cadeia polimérica ocorre através da formação predominante do radical $-\text{CH}_2\text{CHOCC}_6\text{H}_4\text{COO}-$ após a incidência da radiação¹²¹.

A influência da umidade na modificação superficial utilizando radiação UV em 185/254nm foi avaliada por Oya *et al.*, concluindo que o ângulo de contato e a alteração morfológica são menores quando em condições de baixa umidade¹²². Ao utilizar fótons VUV provenientes de plasmas de O₂ ou H₂, Zhang *et al.* propuseram mecanismos para as reações de fotólise no PET. Ao incidir fótons VUV, radicais e espécies neutras vindas do plasma de O₂, reações dessas espécies com grupos oxigenados da amostra podem ocorrer, formando produtos voláteis e promovendo a geração de novos grupos contendo oxigênio. Estas novas ligações químicas favorecem o aumento do caráter hidrofílico da amostra de PET. Se a irradiação ocorrer por tempo prolongado, é esperado que ocorra a quebra de ligações C-C e a geração de novos produtos voláteis que desorvem da superfície polimérica, alterando a espessura do material e a sua rugosidade. A Figura 6 apresenta esquematicamente o modelo de reação sugerido por Zhang e colaboradores⁷⁵.

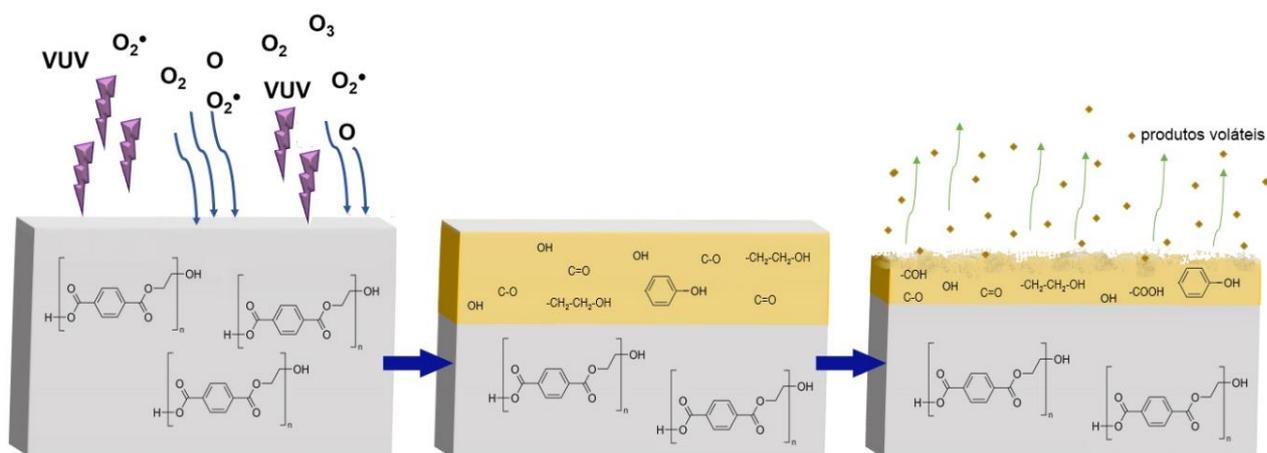


Figura 6. Esquema do modelo de reação de PET irradiado por plasma de O₂ remoto, adaptado de Zhang *et al.*⁷⁵

2.4 POLICAPROLACTONA

Polímero considerado biodegradável, biocompatível e semicristalino, o poliéster policaprolactona (PCL) foi primeiramente reportado em 1934, quando membros da Dupont polimerizaram ϵ -caprolactona na presença de carbonato de sódio, sob aquecimento¹. Com temperatura de fusão entre 59 e 64 °C, a depender do grau de cristalinidade, transição vítrea em -60 °C¹²³ e lenta taxa de degradação¹²⁴⁻¹²⁶, o PCL é empregado como aditivo em outros polímeros¹²⁷, podendo formar blends¹²⁸ e copolímeros^{129,130}, bem como é utilizado na forma de filamento para alimentação de

impressoras 3D¹³¹⁻¹³³. Suas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e fácil processamento, fazem do PCL um polímero amplamente utilizado em áreas biomédicas¹³⁴, com foco na engenharia de tecidos¹³⁵⁻¹³⁹.

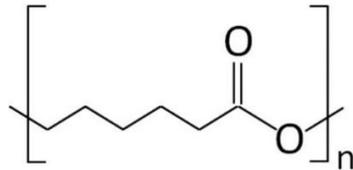


Figura 7. Representação do monômero de PCL.

2.4.1 PCL e Engenharia de Tecidos

Engenharia de tecidos pode ser definida como a área que engloba células, biomateriais e fatores biológicos adequados para a regeneração e recuperação de tecidos e órgãos doentes ou danificados⁴⁰. Um dos componentes utilizados nessa área tecnológica é o chamado *scaffold*, estrutura tridimensional que fornece suporte mecânico para o crescimento celular, permitindo o transporte de metabólitos, nutrientes e fatores de crescimento para as células, podendo ser gradualmente degradado ou então reabsorvido pelo organismo após o desenvolvimento e fixação do novo tecido¹⁴⁰⁻¹⁴².

Um dos fatores determinantes para que o crescimento e fixação celular sejam efetivos é a arquitetura e microestrutura interna dos *scaffolds*. Suportes com alta densidade de poros podem ser preparados por diversas técnicas, como impressão 3D¹³⁹, esterolitografia¹⁴³, modelagem por deposição fundida¹⁴⁴, *electrospinning*¹⁴⁵, entre outras¹⁴⁶. Outro método a ser empregado para se obter *scaffolds* com poros interligados é o de Emulsão de Alta Fase Interna, ou *High Internal Phase Emulsion* (HIPE), que consiste na mistura entre dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles, chamado de fase interna ou dispersa, deve estar presente em volume maior que 74%^{147,148}.

A polimerização da fase externa (dispérgente), com a utilização de monômeros, emulsificantes e surfactantes e posterior remoção da fase interna da HIPE, gera materiais altamente porosos chamados poliHIPEs^{148,149}. Estes materiais podem ter tamanhos e distribuição de poros e interconectividades controlados com a utilização

de diferentes monômeros e surfactantes, além da utilização de diferentes técnicas de polimerização da fase interna, como polimerização *via* radical livre, polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization* - ROP), entre outras¹⁵⁰. Espumas com alta densidade de poros foram preparadas usando polimerização *via* radical livre de PCL com e sem a adição de estireno, metacrilato de metila ou tolueno, concluindo que a morfologia da espuma é dependente da natureza do diluente utilizado e da viscosidade da fase externa¹⁵¹. A Figura 8 apresenta, de forma simplificada, as etapas da reação HIPE e a obtenção dos poliHIPEs¹⁵².

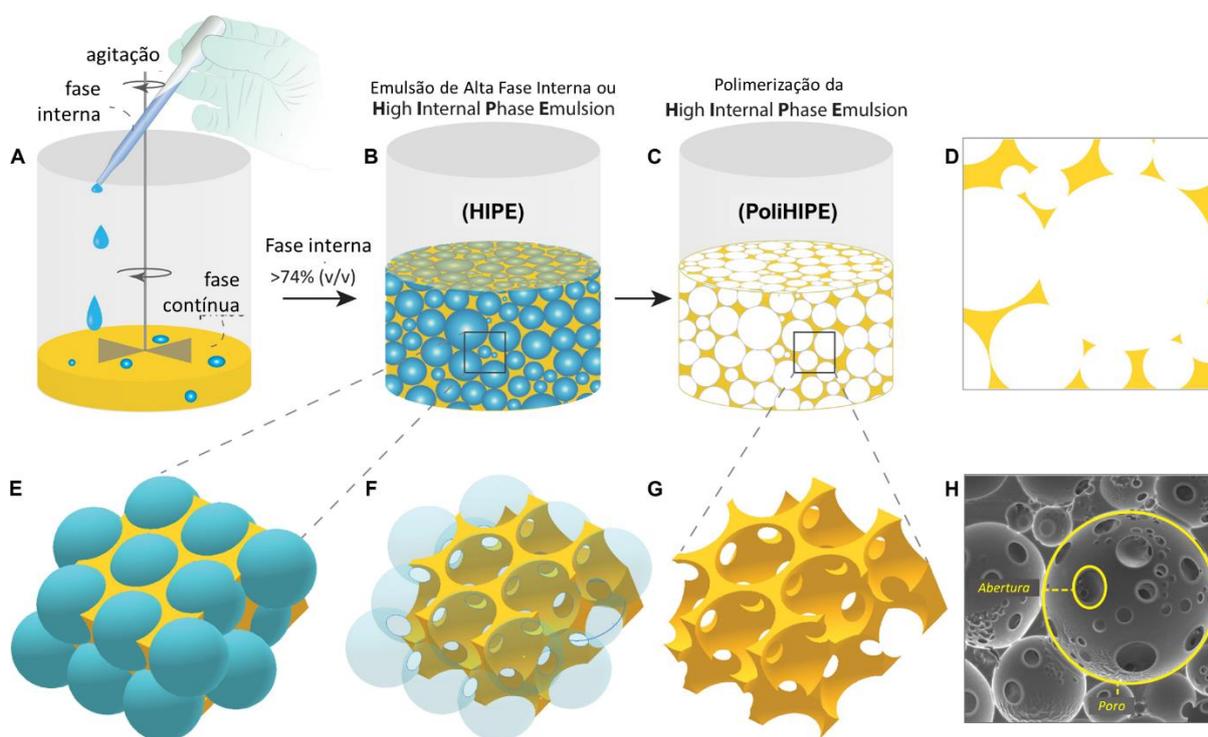


Figura 8. Etapas da polimerização de emulsão de alta fase interna (HIPE), formando materiais chamados poliHIPE. (A, B) adição contínua e sob agitação de fase interna em fase contínua e obtenção da HIPE. (C) polimerização da HIPE. (D) projeção 2D de um poliHIPE. (E-G) formação de poros e aberturas do material. (H) imagem obtida por MEV de um poliHIPE. Figura traduzida de Dikici e Claeysens¹⁵².

Segundo Zhang *et al.*, dos mecanismos de polimerização usados para a síntese de poliHIPEs, o ROP é um dos menos populares¹⁵⁰. Yadav *et al.* associa essa baixa popularidade com o fato de polímeros como PCL terem permanecido no esquecimento pelo meio científico durante algumas décadas¹⁵³, sendo a ROP o

mecanismo utilizado na polimerização do PCL e de outros monômeros cíclicos, como lactidas e carbonatos¹⁵⁴. *Scaffolds* porosos de poli(pentadecanolida) (PPDL) foram obtidos por ROP do monômero PDL, catalisado por enzima solúvel em água por HIPE¹⁵⁵. O mesmo método (HIPE-ROP) foi aplicado para a obtenção de *scaffolds* macroporosos de PCL e modificados *in situ*, por reticulação, através de diferentes concentrações do monômero BCY. Durante a HIPE-ROP em uma única etapa, cadeias de PCL foram interligadas através de ligações covalentes, resultando em materiais mais resilientes à compressão e com maior capacidade de absorção de água, quando em comparação às amostras reticuladas e não porosas de PCL. Os *scaffolds* também apresentaram aumento na adesão e proliferação de osteoblastos, indicando que o método é adequado para uso na área de engenharia de tecidos e com potencial viabilidade comercial¹⁵⁴.

Como outros poliésteres alifáticos, os produtos da degradação do PCL podem causar processos inflamatórios nos locais em que forem implantados *scaffolds* feitos desse polímero, mesmo sendo considerado biocompatível, atóxico e com metabólitos excretados pelo corpo humano^{156,157}. Assim, é de grande importância que, acompanhado do desenvolvimento e modificação de polímeros sintéticos para a utilização como biomateriais, saiba-se quais são os produtos de degradação dos mesmos em diferentes meios¹⁵⁸, a taxa em que ocorre esta degradação e como controlá-la, a partir do desenho macromolecular dos materiais^{159,160}. O perfil de degradação dos *scaffolds* de PCL feitos por HIPE-ROP e reticulados em reação *in situ* serão estudados neste trabalho em condições hidrolíticas.

2.5 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE

Produtos feitos de polímeros, principalmente sintéticos, podem persistir por muitos anos no meio ambiente em função da sua estabilidade química e da baixa ou nenhuma atividade de enzimas que possam realizar a quebra de suas cadeias poliméricas¹⁶¹. A grande produção anual de polímeros, associada à falta de gerenciamento dos resíduos pós-consumo, às perdas não intencionais e à não inclusão numa economia circular, geram problemas ambientais que afetam não somente a saúde e vida dos animais de diferentes ecossistemas, mas como a vida do ser humano em diversas áreas.

A poluição dos oceanos por rejeitos plásticos vem sendo reportada desde meados de 1970^{162,163}, mas apenas após a virada do milênio é que estudos começaram a apontar sobre os efeitos globais que os polímeros causam no meio ambiente^{8,164}, podendo ser encontrados na forma de microplásticos¹⁶⁵ e nanoplásticos¹⁶⁶ em águas doces¹⁶⁷⁻¹⁶⁹, em águas engarrafadas para consumo humano^{11,170,171} e no ar^{172,173}. Estudos mostram que o acúmulo dessas partículas em peixes, por meio da ingestão, pode levar a respostas inflamatórias, inibição de crescimento e desenvolvimento, falsa saciedade, disfunções neurais e à morte dos animais¹⁷⁴⁻¹⁷⁶. Pela presença massiva de micro e nanoplásticos em muitos níveis tróficos, estima-se que a sua bioacumulação possa afetar negativamente a saúde humana, seja através da toxicidade intrínseca de alguns polímeros, por bloqueios físicos através da ingestão, ou até mesmo pelas partículas servirem como vetores de patógenos^{12,177-181}. Estudos recentes revelaram a presença de microplásticos em intestinos¹⁸², pulmões¹⁸³, placenta¹⁸⁴ e sangue¹⁸⁵ humanos, sugerindo que tais partículas podem levar a respostas inflamatórias e liberação de compostos tóxicos, especialmente nocivos para fetos em formação, além de afetar a membrana de células, alterando seu funcionamento¹⁸⁶.

Lebreton e Andrady estimaram, em seu estudo sobre produção e descarte de plásticos em escala global, que 47% do total de resíduos plásticos gerados em 2015 acabaram no meio ambiente, incluindo oceanos¹⁹. O estudo de Eriksen *et al.* estima que 5,25 trilhões de partículas plásticas, equivalente a 269 milhões de toneladas, estão nos oceanos¹⁸⁷. O impacto ambiental mais visível e noticiado da poluição de plásticos é a ingestão, sufocamento e aprisionamento de centenas de espécies marinhas^{10,188-194}. Além do acúmulo dos plásticos em regiões costeiras, que causam impactos geosocioeconômicos¹⁹⁵⁻¹⁹⁸, plásticos de baixa densidade podem flutuar pelas águas, sendo levados pelas correntes do mar e dos ventos, formando as comumente chamadas “ilhas de lixo”, que são resultado do acúmulo dos resíduos e rejeitos plásticos nos giros oceânicos.

Giros oceânicos são sistemas naturais de correntes e ventos marítimos, que criam ciclones atmosféricos e o movimento dos oceanos. São descritos onze giros oceânicos ao redor do globo terrestre, sendo cinco os localizados em áreas subtropicais, representados na Figura 9. Os giros subtropicais são caracterizados por águas de superfícies de temperaturas amenas e são zonas de convergência de

acúmulo de rejeitos plásticos. Estas áreas são erroneamente chamadas de “ilhas de lixo” ou “ilhas de plástico”, pois não são um acúmulo visível ou semelhante à uma porção de terra em meio ao oceano. São, na verdade, caracterizadas pela alta concentração de fragmentos de plásticos e microplásticos na superfície do mar ou em suspensão, em uma determinada coluna de água. Processos mecânicos (ondas), químicos (irradiação UV, água, salinidade, pH) e biológicos (organismos e microrganismos) são fatores que aceleram a fragmentação e degradação polimérica nos giros subtropicais^{199,200}, podendo resultar no acúmulo desses fragmentos também no fundo dos oceanos²⁰¹.

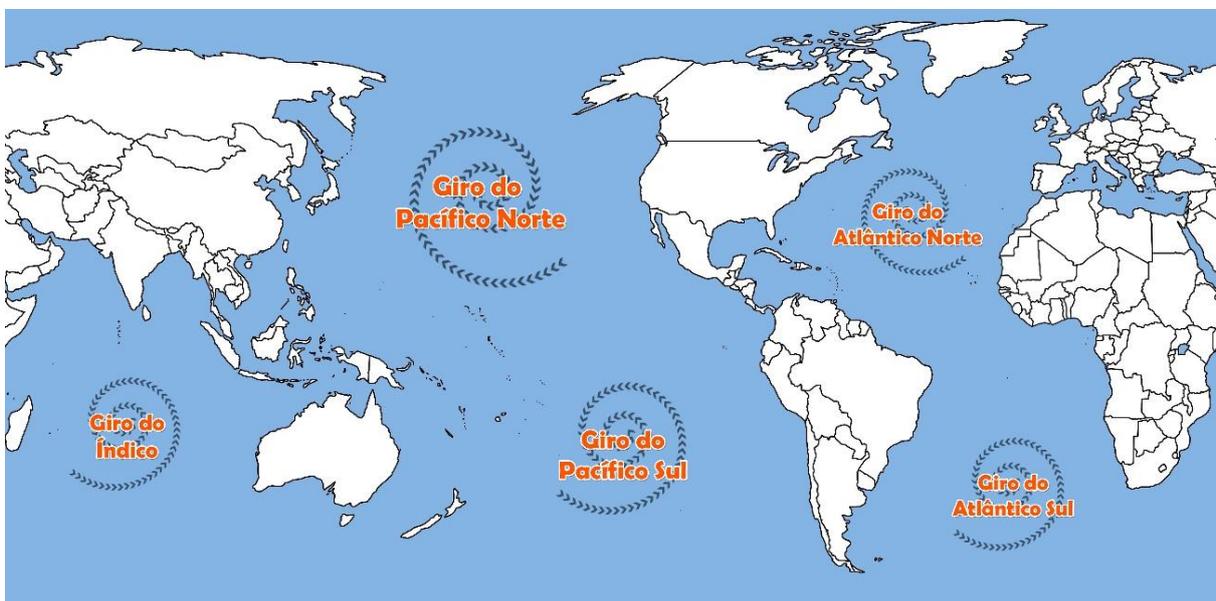


Figura 9. Representação da localização dos cinco maiores giros oceânicos

2.6 (BIO)POLÍMEROS E (BIO)DEGRADAÇÃO

Apesar da maioria dos polímeros sintéticos serem classificados como inertes e estáveis em algum grau, processos químicos e/ou biológicos podem atuar de forma a promover alterações físico-químicas nas propriedades poliméricas, levando à sua degradação. Esses processos podem ser separados em bióticos, quando há microrganismos ou outros seres vivos envolvidos, e abióticos, como as condições ambientais. Assim, classificam-se os tipos de degradação em função do seu agente causador²⁰²⁻²⁰⁷:

- a) Degradação Mecânica:** envolve a degradação do polímero quando este se encontra sob estresse mecânico, como compressão ou estiramento, ou devido ao envelhecimento conforme seu uso, sob pressão, carga, etc. Os fatores mecânicos geralmente se fazem mais danosos aos materiais quando atuam sinergicamente com outros tipos de degradação, como oxidativa e fotodegradação;
- b) Fotodegradação:** processo que ocorre frente à exposição da luz, solar ou artificial, sendo considerado uma das formas primeiras fontes de dano ao material sob condições ambientais. Polímeros irradiados em comprimentos de onda específicos, quando possuem grupos cromóforos em sua composição, podem apresentar quebra de ligações e geração de grupos ésteres, aldeídos, entre outros, principalmente nas regiões amorfas do material, oxidando-o. A fotodegradação pode levar desde ao amarelamento do polímero, até diminuição e perda das propriedades mecânicas, mudanças na massa molar e na dispersividade da mesma. Esta degradação também é chamada de foto-oxidativa;
- c) Degradação Térmica:** os processos de degradação térmica, assim como a fotodegradação, são considerados processos oxidativos, com a diferença de que os primeiros atuam no *bulk* polimérico, enquanto a segunda ocorre na superfície do material. A degradação térmica inicia com o aumento da temperatura, que facilita as reações de despolimerização da cadeia, estas iniciadas em sítios mais frágeis da estrutura da cadeia, como grupos peróxidos ou éter. Uma vez iniciada a despolimerização, reações radiculares em cascata levam à formação de diferentes produtos, a depender da composição química do material. Tal degradação normalmente é acompanhada da liberação de gases;
- d) Degradação Química:** transformações químicas são um dos principais parâmetros para a degradação polimérica. Ácidos, bases, poluentes atmosféricos e defensivos agrícolas podem interagir com os materiais, alterando suas propriedades macromoleculares. Entre os agentes químicos mais relevantes para a degradação química encontra-se o oxigênio, que, concomitantemente com a luz ou calor, produz radicais livres que podem levar à clivagem das cadeias. A hidrólise também é outro tipo de degradação que se enquadra nesta categoria. Polímeros contendo ligações covalentes hidrolisáveis, como grupos ésteres, éter, anidridos, etc., podem ser degradados na presença de água, liberando subprodutos solúveis e insolúveis. Regiões amorfas dos polímeros facilitam a difusão da água, facilitando a hidrólise.

Nesta categoria também podem ser inclusas as reações de despolimerização através de enzimas específicas para cada polímero;

e) Biodegradação: definida como a degradação causada por atividade biológica, especialmente por ação enzimática, levando a uma mudança significativa na estrutura química do material²⁰⁸. Essa pode ocorrer quando microrganismos encontram um substrato adequado para sua adesão, desenvolvimento e reprodução, excretando proteínas capazes de interagir com este substrato. Essas enzimas podem, então, clivar as cadeias poliméricas e gerar erosão na superfície do polímero, o que pode levar a deterioração ou degradação do mesmo^{209,210}.

Biopolímeros são macromoléculas derivadas principalmente de fontes renováveis, podendo ser degradados enzimática ou hidroliticamente. Os produtos da degradação, sempre de menor massa molar que o material original, podem ser reabsorvidos por microrganismos que, idealmente, converte-os em CO₂ e água²¹¹. Segundo a ISO (*International Organization for Standardization*) 472:2013 e a norma D883-20 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), biopolímero é definido como um plástico desenhado para sofrer mudanças significativas em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na perda de diversas propriedades verificáveis por métodos padrões de testes apropriados aos plásticos, sendo as mudanças na estrutura química decorrentes da ação natural de micro-organismos, como bactérias, fungos e algas^{208,212}. Uma das maiores vantagens dos biopolímeros frente aos polímeros sintéticos não degradáveis é a sua rápida degradação quando em ambiente propício para tal. Pode-se citar como exemplos de biopolímeros o polihidroxibutirato (PHB), produzido através da superalimentação de bactérias específicas e que armazenam o excesso de energia na forma de poliéster, o poli(ácido láctico) (PLA), PVA e PCL²¹³.

Diversas técnicas são descritas para avaliar a biodegradação polimérica, sendo os ensaios em solo uma das mais utilizadas pelas normas internacionais²¹⁴⁻²¹⁶. De método complexo, a degradação em solo permite o estudo de um consórcio de microrganismos e um maior entendimento da biodegradação em situações reais de compostagem ou de descarte incorreto, como a que ocorre em aterros sanitários, mas o grande número de variáveis pode acabar dificultando o controle do ensaio e a análise dos dados obtidos. As variáveis envolvidas nesse tipo de ensaio podem ser:

tempo de contato da amostra com o solo, tipo e composição do solo, umidade, quantidade de ácidos húmicos, quantidade e tipos de microrganismos, bem como quais enzimas estes secretam e quais realmente atuam na biodegradação do polímero em questão²¹⁷⁻²²¹. Embalagens feitas de PLA foram colocadas em condições de compostagem, observando-se que pH, umidade e temperatura do solo apresentam papel fundamental na biodegradação deste polímero biodegradável²²². Blendas de PP e amido foram avaliadas quando depositadas em solo, ao relento e em laboratório, comprovando-se a dependência da absorção de água e das condições ambientais para a ocorrência de perda de massa²²³. Filmes de poliésteres aromáticos e alifáticos foram submetidos à degradação por 40 semanas em solo com simulação solar e, após a oitava semana, houve uma degradação significativa, avaliada pelas suas propriedades mecânicas²²⁴.

Outra técnica que pode ser utilizada, sem a grande quantidade de interferências que a biodegradação em solo simulado pode apresentar, é a *plate test*, teste em petri ou teste *in vitro*²²⁵. Nesta técnica, há o controle dos microrganismos inoculados, temperatura e umidade, sendo um revés a não representação exata de um ambiente real de ensaio, fazendo com que fungos ou bactérias possam secretar enzimas diferentes das esperadas²²⁶. Modificações foram realizadas na superfície de filmes de PHB com o intuito de estudar a taxa de biodegradação dos mesmos, em relação aos filmes não modificados³⁸. O *Metarhizium anisopliae* foi utilizado para estudar a biodegradação de filmes de PU modificados com irradiação UV na presença de ácido acrílico, demonstrando que o PAA foi utilizado pelo microrganismo como substrato inicial de alimentação e, após desenvolvimento, conseguir adentrar na matriz polimérica, biodeteriorando-a³⁹. Filmes de PSU foram modificados com irradiação UV na presença de oxigênio e incubadas com *Metarhizium anisopliae* por 30 e 60 dias, obtendo-se mudanças significativas na química superficial do polímero, avaliada por FTIR-ATR, e apresentando queda na massa molar média das amostras após os cultivos, indicando a possibilidade do microrganismo degradar um polímero sintético modificado⁸⁰.

Reações de hidrólise também são consideradas formas de degradação polimérica, caracterizadas pela clivagem de ligações de grupos funcionais da cadeia do polímero pela reação com água. Mecanismos simplificados da reação para

poliésteres e poliéteres são apresentados na Figura 10. A hidrólise de polímeros semicristalinos, como ésteres, amidas e anidridos, geralmente ocorre em duas etapas: 1) ocorre a difusão da água pelas regiões amorfas do polímero, iniciando as reações de hidrólise; e 2) a água e outros produtos de degradação solubilizados penetram e degradam as regiões cristalinas²²⁷. Porosidade, morfologia, grau de cristalinidade, hidrofobicidade/hidrofilicidade são algumas das propriedades que afetam a estabilidade hidrolítica de um polímero e, como fatores externos, a temperatura e o pH do meio são fundamentais para ditar a taxa de degradação polimérica^{228,229}.

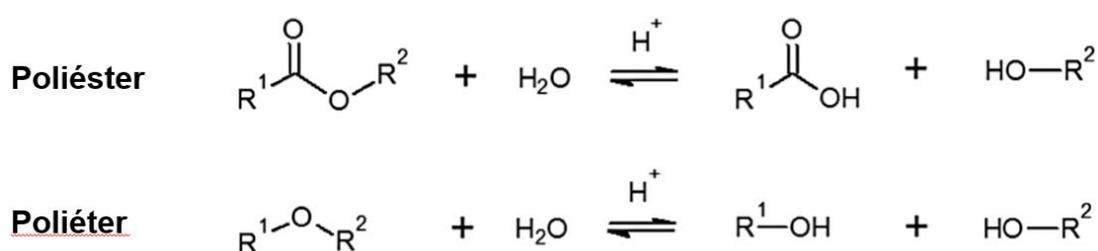


Figura 10. Mecanismos simplificados de reações de hidrólise em grupos funcionais de poliésteres e poliéteres.

Os ensaios de degradação hidrolítica podem ser realizados em água e soluções salinas, ou em soluções alcalinas ou ácidas, que atuam como catalisadores das reações de hidrólise²³⁰. Amostras de PET modificado por copolimerização com PLA foram colocados em frascos contendo solução tampão de fosfato pH=7,2 e mantidos à 60 °C por 28 dias, sendo demonstrado, por avaliação de perda de massa, que os filmes de PET não modificados permaneceram com massa inalterada durante todo o ensaio, mas os filmes modificados perderam até 46% de sua massa original²³¹. Bagheri *et al.* avaliaram a degradação de diversos polímeros em ensaios utilizando água de precipitação e água do mar artificial, tendo como resultado que apenas o polímero amorfo poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PGLA) foi degradado em 100% antes de completar 300 dias de estudo, enquanto as amostras de PET, PCL e PLA não sofreram perda de massa nos 365 dias propostos pelo trabalho²³². Filmes de PLA e PLA com enxerto de AA foram submetidos à ensaio de degradação hidrolítica por diferentes períodos. Análises de espectrometria de massas mostraram a migração de compostos de baixa massa molar do polímero para o meio líquido em 7 dias para a amostra modificada,

enquanto para o polímero sem enxerto o período necessário para a detecção da migração dos compostos foi de 133 dias, indicando que a modificação superficial altera o padrão de produtos de degradação, bem como acelera a formação de compostos de degradação solúveis em água³⁵.

2.7 ESPECTROMETRIA DE MASSAS E POLÍMEROS

A análise de polímeros por técnicas cromatográficas, como GC-MS, e espectroscópicas (Raman, IR, RMN) foi, e ainda é, de grande importância para a determinação de estruturas poliméricas e massa molecular, quantificação de reação de polimerização e seus aditivos, além do estudo da degradação e outras propriedades físico-químicas²³³. Contudo, a espectrometria de massas não era de muita utilidade para a análise de polímeros até meados dos anos 70, pois as técnicas empregadas para tal necessitavam de amostras voláteis, ou então, para isso ocorrer, as amostras de polímeros eram degradadas química ou termicamente antes da análise em si, gerando resultados incorretos²³⁴. Surgia, assim, a necessidade de métodos de dessorção das amostras, que é a transferência de moléculas do estado condensado para o estado gasoso. Por muitos anos, a única opção era a Dessorção por campo (*Field Desorption*, FD), que permitia a análise de polímeros até 10 KDa^{235,236}. Técnicas modernas de ionização branda (*soft ionization*), como Dessorção/Ionização a Laser Auxiliada por Matriz (*Matrix-assisted laser desorption/ ionization* – MALDI)^{237,238} e Ionização por Eletrospray (*Electrospray Ionization* - ESI)²³⁹ começaram a ser utilizadas, acopladas à espectrometria de massas, na análise de macromoléculas, como proteínas e peptídeos. Tanaka *et al.* reportaram a primeira detecção de compostos de alta massa molecular (10-100 KDa) em um instrumento com laser de N₂ pulsado e analisador de massas por tempo de voo (*Time of Flight*, ToF-MS)²³⁷. Dois anos antes, Karas *et al.* desenvolveram o método que utilizava substâncias capazes de absorver luz para auxiliar na dessorção do analito a elas misturadas, facilitando a ionização de moléculas orgânicas, compostos não voláteis e proteínas maiores que 10 kDa. À Karas e colaboradores também é atribuído a criação dos termos *matrix* e *matrix-assisted laser desorption ionization* (MALDI)²³⁸.

A utilização dessas técnicas é, até hoje, considerada de grande importância na análise de polímeros sintéticos e biopolímeros, mesmo apresentando algumas particularidades e dificuldades, como a formação de múltiplos adutos carregados eletronicamente em polímeros de alta distribuição de massas moleculares, saturando o detector em ESI-MS, e a utilização de matriz, em MALDI-MS, que pode ter seus picos sobrepondo os picos de interesse do analito, principalmente em compostos de baixa massa molecular²⁴⁰.

O processo MALDI é ilustrado de forma simplificada na Figura 11. O analito é dissolvido em um solvente apropriado e misturado à uma matriz específica, podendo ser utilizado um agente cationizante, como um sal metálico. A utilização do solvente serve, além da solubilização de todos os sólidos, para a rápida evaporação, deixando a amostra seca para a análise. Pulsos de laser (na ordem de ns) são disparados contra a amostra numa câmara à vácuo. A matriz, então, absorve a radiação e transfere a energia para as moléculas do analito, causando rapidamente sua dessorção, sem haver a degradação térmica da amostra²⁴¹. Ao ser atingida pelo laser, a superfície da amostra, agora composta por analito e matriz, é volatilizada (transição de fase sólido-gás), liberando moléculas, íon e agregados, que constituirão a chamada pluma^{242,243}.

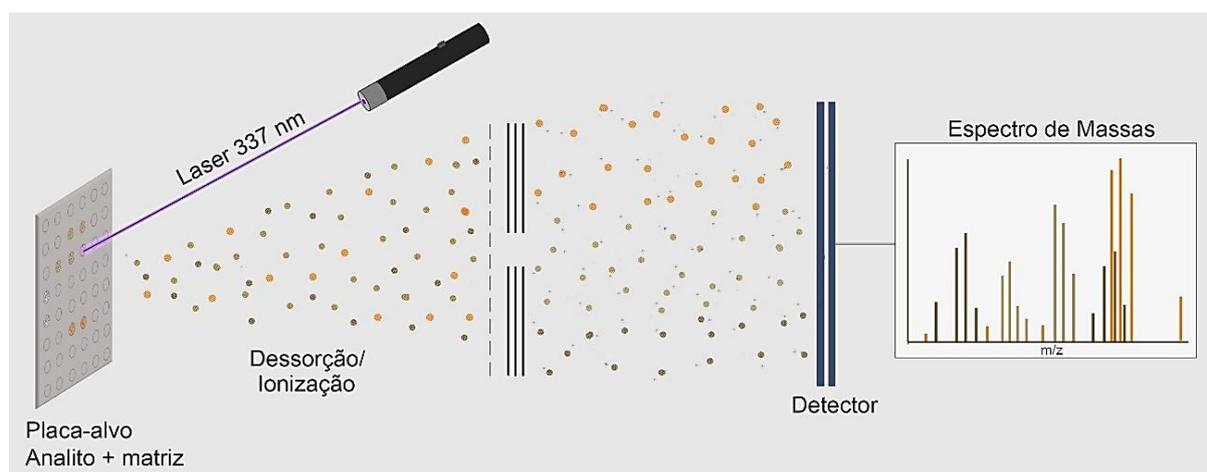


Figura 11. Esquema simplificado de uma análise de MALDI-MS.

A formação de íons em MALDI tem sido estudada nos últimos 30 anos e não pode ser explicada apenas por um mecanismo, devido a sua complexidade. Zenobi e Knochenmuss classificaram dois principais mecanismos dessa formação de íons,

chamando-os de primária e secundária, sendo a ionização primária a geração dos íons que ocorre quando da absorção da radiação por moléculas neutras, usualmente da matriz, e ionização secundária as reações que ocorrem na pluma após a irradiação, devido à alta densidade de partículas e alta frequência de colisões. As reações secundárias resultam na formação de íons do analito em suas diversas formas: cátions, radicais, adutos com cátion metálico, produtos protonados e desprotonados²⁴⁴.

Muitos outros mecanismos foram propostos posteriormente, sendo os mais citados a ionização fotoquímica em duas fases^{244,245} e os modelos de aglomerados, ou *clusters*^{246,247}. Jaskolla e Karas comprovaram empiricamente que ambos os mecanismos estão corretos, especialmente quando aplicados para moléculas pequenas²⁴⁸.

Todo e qualquer mecanismo sugerido leva em conta a matriz utilizada, sendo a escolha desta uma etapa fundamental para se obter espectros de massa com boa resolução de sinais e baixa interferência. Além de absorver a radiação provinda do laser, a matriz é responsável pela diluição do analito, necessitando isolar as moléculas de interações analito-analito e analito-superfície, tornando os processos de dessorção e ionização mais eficientes²⁴⁹⁻²⁵³.

Apesar das inúmeras vantagens de MALDI-MS, especialmente frente à outras técnicas espectroscópicas, a utilização de matrizes tende a dificultar a análise espectrográfica na faixa de 0 a 1000 m/z, pois a maioria das substâncias orgânicas usadas possuem massa molecular menores que 1000 Da, sobrepondo-se aos picos esperados para os analitos²⁵⁴. Para evitar esse e outros problemas relacionados ao uso de matrizes^{252,255,256}, modificações na técnica e no preparo das amostras se fazem necessárias.

Uma das modificações empregadas é a Ionização e Dessorção a Laser assistida de Superfície acoplado com Espectrometria de Massas (*Surface Assisted Laser Desorption/Ionization - Mass Spectrometry - SALDI-MS*)^{257,258}, onde a amostra é depositada sobre uma superfície que absorve a energia do laser, transferindo-a para o analito de igual forma que as matrizes utilizadas em MALDI, mas com a vantagem desta superfície não interferir nos sinais da amostra, podendo-se obter um espectro limpo em baixas massas moleculares. SALDI-MS vem sendo uma

ferramenta de grande valia na caracterização estrutural de polímeros e auxiliando na elucidação dos mecanismos de reações de degradação de polímeros e biomateriais²⁵⁷⁻²⁶¹.

2.7.1 DESSORÇÃO/IONIZAÇÃO A LASER (LDI-MS)

Outra modificação que pode ser empregada é a Dessorção/Ionização a Laser (*Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry* – LDI-MS), também conhecida como *non-matrix* ou *free matrix* MALDI-MS. A LDI-MS é baseada na não utilização de matrizes no preparo das amostras, simplificando o método e excluindo a interferência de outras substâncias na aquisição do espectro do analito em estudo. A técnica foi previamente utilizada na elucidação de estruturas química de ligninas provenientes de fontes diversas^{262,263} e para a determinação da presença de ácidos húmicos²⁶⁴ e composição da matéria orgânica em diferentes solos²⁶⁵. Compostos solúveis extraídos de carvão mineral²⁶⁶ e matéria asfáltica²⁶⁷ também puderam ser analisados e identificados de forma simplificada por LDI-MS, mostrando que a técnica pode ser empregada em amostras orgânicas complexas. Além disso, por se tratar de uma técnica sem adição de outros compostos, é uma ótima ferramenta a ser utilizada em análises forenses²⁶⁸⁻²⁷¹.

Aminlashgari *et al.* desenvolveram o método para LDI-MS de análise de produtos de degradação polimérica em água e em soluções salinas²⁷². Os dados foram verificados por análises de ESI-MS, confirmando os resultados obtidos pela Dessorção/Ionização a Laser. Trabalhos posteriores do grupo mostram que o não uso de solventes e matrizes, a facilidade no preparo da placa-alvo e a alta reprodutibilidade, são os pontos positivos no uso de LDI-MS, sendo assim uma técnica promissora na análise de produtos de degradação de polímeros em meio aquoso^{273,274}.

3. OBJETIVOS

Através de técnicas espectroscópicas clássicas e modernas adaptadas, o presente trabalho visa a compreensão dos processos e produtos de degradação de polímeros sintéticos modificados e não modificados, a partir da sua exposição a meios abióticos e bióticos. O trabalho será dividido, daqui em diante, em duas partes: a primeira, referente aos filmes de PSU e PET modificados superficialmente por irradiação UV-assistida; e a segunda, referente às estruturas porosas e tridimensionais de PCL, modificadas através de reticulação polimérica.

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Parte 1: Ativação superficial de filmes de PSU e PET por irradiação de luz UV na presença de atmosferas reativas, que permitam induzir reações de degradação abiótica e biótica.

Parte 2: Produção de *scaffolds* de PCL modificados por reticulação, visando o controle da degradação dos mesmos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Parte 1:

- Emprego da metodologia de modificação superficial por irradiação UV-assistida em filmes de PSU e PET, utilizando atmosfera oxidante (O₂) e vapores reativos (AA e AD);
- Caracterização das superfícies antes e após os tratamentos fotoquímicos;
- Avaliação da influência da modificação da superfície de filmes de PSU e PET em condições de degradação abiótica e biótica, utilizando contato em solo arenoso, em água e solução salina, por diferentes períodos e temperaturas;
- Caracterização por WCA, FTIR-ATR, MEV, TGA, DSC e SEC dos filmes antes e após os períodos de ensaios de degradação.

Parte 2:

- Síntese de *scaffolds* de PCL, estruturas porosas feitas via polimerização por abertura de anel em Emulsão de Alta Fase Interna (HIPE-ROP), variando-se a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ_2) e modificando a densidade teórica de reticulação (D_x);
- Caracterização dos *scaffolds* por FTIR-ATR, MEV, TGA e DSC;
- Avaliação da influência da reticulação nos *scaffolds* em condições de degradação hidrolítica, utilizando contato com água, em diferentes temperaturas e períodos;
- Caracterização por FTIR-ATR, MEV, TGA e DSC dos *scaffolds* após os períodos de ensaios de degradação e, por MALDI-MS e LDI-MS, da solução aquosa resultante após os ensaios.

4. METODOLOGIA – PARTE 1

4.1 MATERIAIS E PREPARO DOS FILMES DE PET E PSU

Todos instrumentos e vidrarias utilizadas foram lavados com uma sequência de três solventes, em ordem crescente de suas polaridades (Heptano Synth (99,0%), Clorofórmio Fmaia (99,8%) e Álcool Isopropílico Synth (99,5%)), a fim de evitar contaminações cruzadas. Os gases utilizados nas fotólises, Oxigênio 99,99% e Nitrogênio 99,99%, foram obtidos da Air Liquide Brazil Ltda. Utilizou-se, também, Ácido Acrílico >99%, obtido da Merck S.A e Ácido Adípico >99,5%, Sigma Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Os polímeros utilizados foram PSU (Mw ~35000, Mn ~16000 - Sigma Aldrich, USA) e PET. Filmes de PSU foram preparados pela técnica de *casting*, que consiste na evaporação do solvente em placas de petri, utilizando-se solução 4% (m/v) de PSU em Clorofórmio (Fmaia, 99,8%). Filmes de PET foram extraídos de garrafas de água saborizada e gaseificada de uma única marca de bebidas, disponíveis no comércio local. Todas as garrafas foram higienizadas com água e os filmes, obtidos após o corte das garrafas, foram lavados com água deionizada e etanol 70%.

A solução de água do mar artificial (*Substitute Ocean Water – SOW*) foi produzida seguindo a norma ASTM D1141-98 (2013)²⁷⁵. Todos os sais utilizados para o preparo da SOW foram obtidos da Sigma Aldrich, USA, e utilizados como recebidos.

4.1.1 Fotofuncionalizações

As irradiações com luz UV foram realizadas em dois diferentes sistemas. O primeiro, em reator de bancada, seguiu metodologia utilizada anteriormente pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)^{23,39,112}. Os tempos de irradiação dos filmes de PSU e PET com vapores de AA foram de 0 e 30 minutos. As fotólises em atmosfera saturada de O₂ ocorreram nos tempos 0 e 180 minutos para PET.

O segundo sistema fotoquímico consiste em uma fonte de radiação UV de média pressão (400 W); um disco de amostra giratório, com capacidade de 30

amostras. Um fluxo constante de $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de ar comprimido foi utilizado durante a irradiação, carreando os vapores do ácido adípico (AD) fundido para próximo da superfície dos filmes poliméricos, enquanto irradiados. Os tempos de irradiação escolhidos foram de 0 e 60 minutos.

Em ambos os sistemas, foram utilizadas purgas prévias para saturar o ambiente com os vapores ou gases de interesse, antes de ligada a fonte de luz UV. A escolha dos tempos de irradiação para os filmes de PSU foi definida em estudo anterior⁸⁰ e, para a fotólises do PET, bem como para as modificações com AD, a escolha é detalhada na seção 4.1 deste trabalho, a partir dos resultados de caracterizações dos filmes poliméricos.

Para fins didáticos, as amostras de PET e PSU modificadas serão, daqui por diante, designadas no texto e gráficos por códigos que representam o tipo e tempo de funcionalização. Por exemplo, *PET + UV 30 min AA* significa que aquela amostra de PET foi irradiada por 30 minutos na presença dos vapores de AA.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PET e PSU foram caracterizados antes e após as foto-funcionalizações, utilizando:

- Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*): Os valores de WCA dos filmes foram medidos à temperatura ambiente usando o método da gota séssil, com a deposição de 5 gotas de água deionizada em diferentes posições da amostra. As imagens foram digitalizadas utilizando o equipamento Krüss DSA 30 e software “Drop Shape Analysis System”, disponível no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS), da UFRGS. Cada imagem foi analisada por três vezes através do software SurfTens v 4.5.
- Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR – *Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance*): As análises foram realizadas utilizando Perkin Elmer Spectrum 100, disponível no Departamento de Tecnologia de Fibras e Polímeros (FPT), da KTH. As 12 medidas, em duplicata, por cada lado das amostras, deram-se entre 4000 e 600 cm^{-1} e com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC - Differential Scanning Calorimetry): A temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f) foram avaliados com a utilização do DSC 1, da Mettler Toledo, com fluxo constante de N_2 a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Aproximadamente 6 mg de amostra foram colocadas em painéis de alumínio de $100\mu\text{L}$ e submetidas a um primeiro aquecimento da temperatura ambiente até $350 \text{ }^\circ\text{C}$, numa taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, as amostras foram resfriadas na mesma taxa anterior até $5 \text{ }^\circ\text{C}$, mantidas por 5 minutos nessa temperatura e, após, um novo aquecimento até $350 \text{ }^\circ\text{C}$, seguindo a taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As análises de DSC foram realizadas no FPT, da KTH.

- Termogravimetria (TG - Thermogravimetry): As variações em massa das amostras em função da temperatura foram determinadas utilizando TGA/DSC 1, da Mettler Toledo, com fluxo constante de N_2 a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, disponível no FPT, KTH. Aproximadamente 6 mg de amostra foram colocadas em painéis de alumínio de $40 \mu\text{L}$. As amostras de PET foram submetidas a aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, numa taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e as amostras de PSU foram aquecidas de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, seguindo a mesma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC – Size Exclusion Chromatography): Para a determinação da massa molecular média (M_w), número médio de unidade de massa molar (M_n) e o índice de polidispersividade (PDI) foi utilizado o Viscotek GPCMax, equipado com *autosampler* e detector de Índice de Refração e três colunas, uma delas sendo TGuard e duas LT4000L, usando clorofórmio como eluente, em fluxo de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $35 \text{ }^\circ\text{C}$, poliestireno como referência e com as flutuações corrigidas com tolueno como padrão interno. As análises de SEC foram realizadas no FPT, da KTH.

4.3 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO

Amostras modificadas e não modificadas de PET e PSU foram expostas ao solo nas instalações da Estação Marinha de Aquacultura (EMA), de propriedade da FURG (Universidade Federal de Rio Grande). A EMA se encontra na Praia do Cassino, pertencente à cidade de Rio Grande, sendo o solo local classificado como um Neossolo Quartzarênico²⁷⁶. O aterramento se deu no dia 27 de setembro de 2017, nas coordenadas geográficas -32.204997 , -52.176662 , conforme Figura 12.

O local escolhido dista aproximadamente 260 metros do mar, com fauna característica de faixa supralitoral local, sem interferência humana durante todo o período de ensaio, apenas na hora da coleta mensal e anual das amostras.

Os filmes poliméricos foram dispostos em covas identificadas, a 30 cm de profundidade e com cada cova distante 30 cm da próxima. Em cada uma das covas foram enterradas 5 amostras de cada polímero. O tempo de ensaio foi de 1 a 12, 18 e 24 meses. Após os períodos de ensaio, as amostras foram desenterradas, recolhidas, lavadas com água destilada, para retirar areia e outros sólidos, e álcool 70%, para esterilização. Após a lavagem, as amostras foram levadas ao forno à 30 °C para secagem, embaladas em papel alumínio, identificadas e armazenadas em dessecadores para posteriores análises.



Figura 12. Imagem de satélite captada pelo Google Maps, com vista aérea das instalações da EMA-FURG. As marcas em vermelho simbolizam as áreas em que as amostras foram dispostas.

4.4 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

Aproximadamente 10 mg de filmes modificados e não modificados de PET e PSU e 2 mL de água grau de pureza LC-MS ou 2 mL de solução de água do mar artificial (*Substitute Ocean Water*, SOW) foram colocados em frascos de vidro com capacidade de 20 mL. Os frascos foram selados com tampas de alumínio contendo

septo de butil/PTFE. O ensaio foi realizado em temperatura de 24 °C em sala climatizada (ensaio estático) e em agitador termostaticado (ensaio sob agitação), e 60 °C em forno (ensaio estático), por 7, 30, 90 e 180 dias. A temperatura de 24 °C foi escolhida por ser a temperatura média das águas superficiais na região onde está localizado o Giro do Atlântico Sul²⁷⁷, e a temperatura de 60 °C por ser próximo da temperatura da fase termófila em uma compostagem^{278,279}. As amostras foram realizadas em duplicatas e retiradas do meio líquido após o período determinado do ensaio. Após, as amostras poliméricas foram lavadas em água deionizada, colocadas para secar a vácuo e temperatura ambiente por um mês, e armazenadas em dessecador. As amostras líquidas, ou seja, as soluções aquosas após os ensaios, foram congeladas até o momento das análises.

4.4.1 Substitute Ocean Water (SOW)

A solução aquosa que mimetiza a água do mar foi produzida seguindo a norma ASTM D1141-98 (2013)²⁷⁵. A solução foi preparada imediatamente antes do seu uso e com pH ajustado em 8,2. A composição final conta com NaCl (24,53 g.L⁻¹), MgCl₂ (5,20 g.L⁻¹), Na₂SO₄ (4,09 g.L⁻¹), CaCl₂ (1,16 g.L⁻¹), KCl (0,695 g.L⁻¹), NaHCO₃ (0,201 g.L⁻¹), KBr (0,101 g.L⁻¹), H₃BO₃ (0,027 g.L⁻¹), SrCl₂ (0,025 g.L⁻¹) e NaF (0,003 g.L⁻¹). Para o ensaio de degradação hidrolítica não foi utilizada a versão com metais pesados, que também é descrita pela norma citada.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PÓS-ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

As amostras poliméricas foram avaliadas por:

- Gravimetria: balança com precisão analítica (0,0001 g) foi utilizada para avaliar alterações na massa das amostras após os períodos de ensaio de degradação. A porcentagem de perda de massa foi calculada a partir das massas iniciais e finais de cada amostra.
- FTIR-ATR, TGA e SEC: As técnicas e equipamentos utilizados estão descritos em 4.2.

4.5.1 Análise das Amostras Líquidas Pós-Ensaio de Degradação

- Espectrometria de Massas com Dessorção/Ionização a Laser (*Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry* (LDI-MS)): As amostras líquidas foram congeladas até sua utilização para as análises. O instrumento utilizado foi Bruker Ultraflex L, com fonte de íons SCOUT-MTP em modo refletância, equipado com laser de N₂ 337 nm, pertencente ao FPT, KTH. Foram depositadas 3 gotas (~1 µL) de cada amostra, com intervalo de secagem entre cada uma delas, em placa de aço específica. A razão massa-carga (m/z) analisada foi de 60-2000, com voltagem do refletor em 26,3 kV e voltagem de aceleração de 25 kV. Os espectros obtidos para cada amostra são o acumulado de, pelo menos, 12 espectros, com 1000 tiros de laser em 3 a 6 locais diferentes de cada ponto da placa alvo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 1

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PSU E PET

Filmes de PSU e PET, modificados e sem tratamento, foram avaliados em função de seu grau de molhabilidade por ângulo de contato em água (WCA). Valores acima de 90° indicam superfícies hidrofóbicas, enquanto abaixo de 10° indicam superfícies superhidrofílicas; ângulos de contato entre 10° a 90° são característicos de superfícies hidrofílicas. Os valores obtidos são a média de 3 a 6 medidas do ângulo de contato de 5 gotas aplicadas em diferentes partes da superfície dos filmes, feitos em triplicatas. Os resultados são apresentados nas Figuras 13 e 14.

O PSU, polímero originalmente com características pouco hidrofílicas ($79,1 \pm 2,9^\circ$), adquire molhabilidade conforme o tempo de exposição à luz UV. Através de estudos anteriores¹¹², o tempo escolhido para o tratamento com vapores de AA foi de 30 minutos. Neste tempo, obteve-se ângulo de $11,2 \pm 3,2^\circ$, condizente com valores encontrados em outros trabalhos na literatura^{36,37}. O mesmo tempo de 30 minutos foi o escolhido para os filmes de PET, quando estes assumiram ângulo de $13,8 \pm 2,1^\circ$. As amostras de PET e PSU tratadas com AA atingiram características superhidrofílicas com a irradiação por 60 minutos, mas por uma questão de economia de tempo, energia e de reagentes, 30 minutos foram suficientes para os propósitos do estudo.

O WCA dos filmes de PET sem tratamento indica características praticamente hidrofóbicas ($81,6 \pm 0,8^\circ$). Após 60 minutos de irradiação UV e presença de vapores de AD, obteve-se superfícies com ângulo de $48,7 \pm 3,0^\circ$. Com o dobro desse tempo, chegou-se ao valor de $33,1 \pm 4,8^\circ$. Pelos ângulos encontrados não terem diferenças tão amplas, mesmo com tempos tão extensos de fotólise, escolheu-se utilizar 60 minutos para o estudo. O mesmo tempo foi escolhido para as amostras de PSU. Apesar de adquirirem propriedades mais hidrofílicas em tempos menores, não foram encontradas alterações em seu espectro de FTIR-ATR, referentes aos picos de C=O, quando irradiados por 30 minutos. Assim, utilizou-se da irradiação por 60 minutos na presença de vapores de AD, onde o filme de PSU adquiriu propriedade superhidrofílica (ângulo de contato menor que 10°).

Estudou-se, também, como filmes de PET reagiriam à exposição UV em um ambiente saturado de O_2 (Figura 14). Para isso, a fotólise foi realizada nos intervalos de tempo de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos, chegando a uma certa estabilização entre 180 e 240 minutos de tratamento, com ângulos de contato de $27,1 \pm 2,9$ e $23,1 \pm 5,5$, respectivamente. Considerando o desvio padrão das análises e questões energéticas, o tempo de fotólise utilizado para os mais diversos ensaios com esse polímero foi o de 180 minutos.

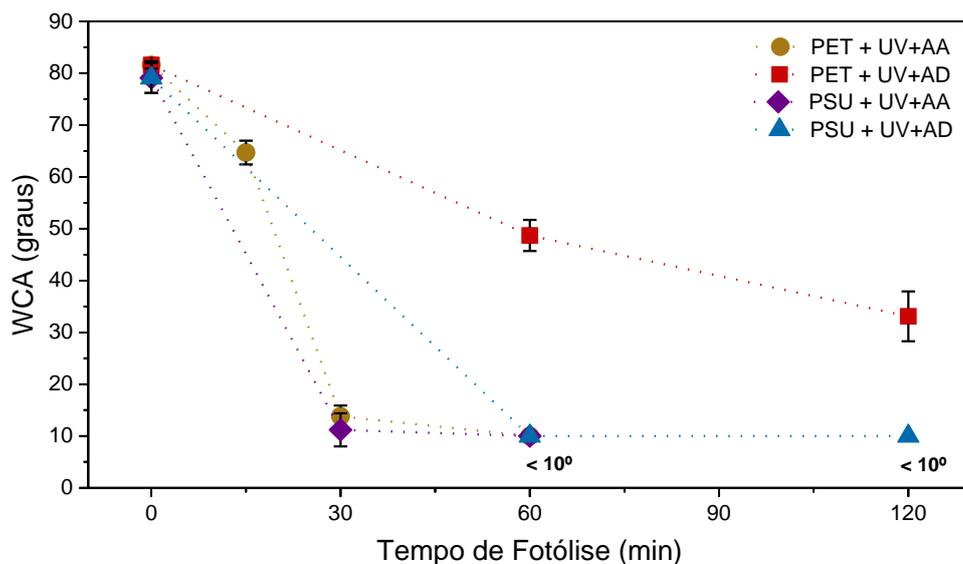


Figura 13. WCA das amostras de PET e PSU, tratadas com vapores de AA e AD, em função do tempo de irradiação de luz UV.

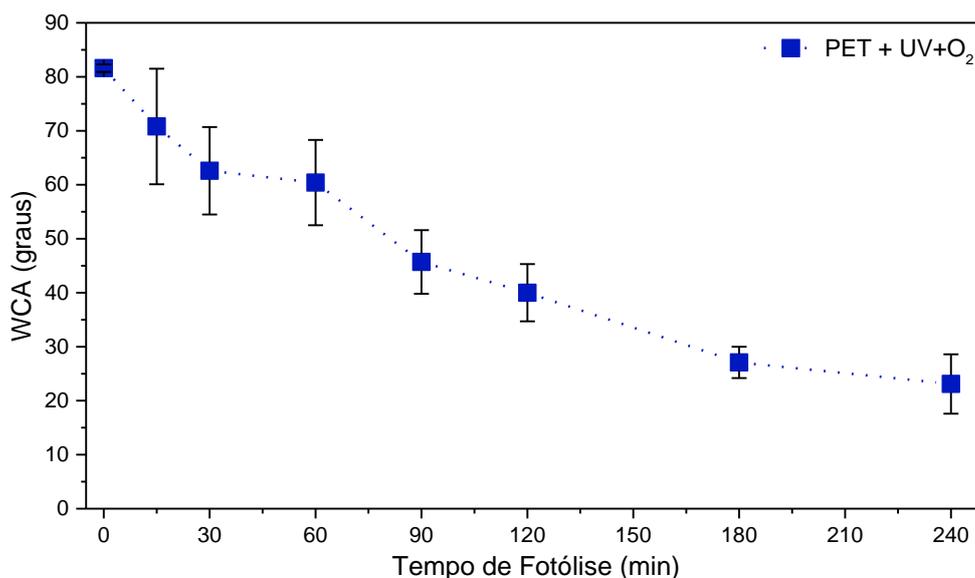


Figura 14. WCA das amostras de PET tratadas na presença de O_2 , em função do tempo de irradiação de luz UV.

Os filmes poliméricos foram analisados por FTIR-ATR após permanecerem por uma semana sob vácuo e em temperatura ambiente, garantindo que qualquer traço de umidade fosse retirado para não ocorrer interferências no resultado das análises. Todos os espectros apresentados no trabalho foram normalizados (0,100), utilizando o *software* Origin 2018.

O espectro de infravermelho do PSU sem tratamento é apresentado na Figura 15, juntamente com os espectros do polímero tratado com vapores de AA e AD. As bandas características da polisulfona podem ser visualizadas: deformações simétricas e assimétricas das ligações C-H de cadeias alifáticas e de anéis aromáticos entre 3100 e 2800 cm^{-1} , ligações C=C de aromáticos em 1582, 1503 e 1484 cm^{-1} , assim como as deformações características dos substituintes dos anéis (δ (C-H)), localizadas em 872 e 852 cm^{-1} . As ligações C-O-C encontram-se no pico intenso em 1235 cm^{-1} , com uma banda simétrica em 1080 cm^{-1} . Grupos sulfônicos são representados pelos picos 1323 e 1294 cm^{-1} ($\nu_{\text{assim. O=S=O}}$) e 1168 e 1147 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim. O=S=O}}$)²⁸⁰⁻²⁸².

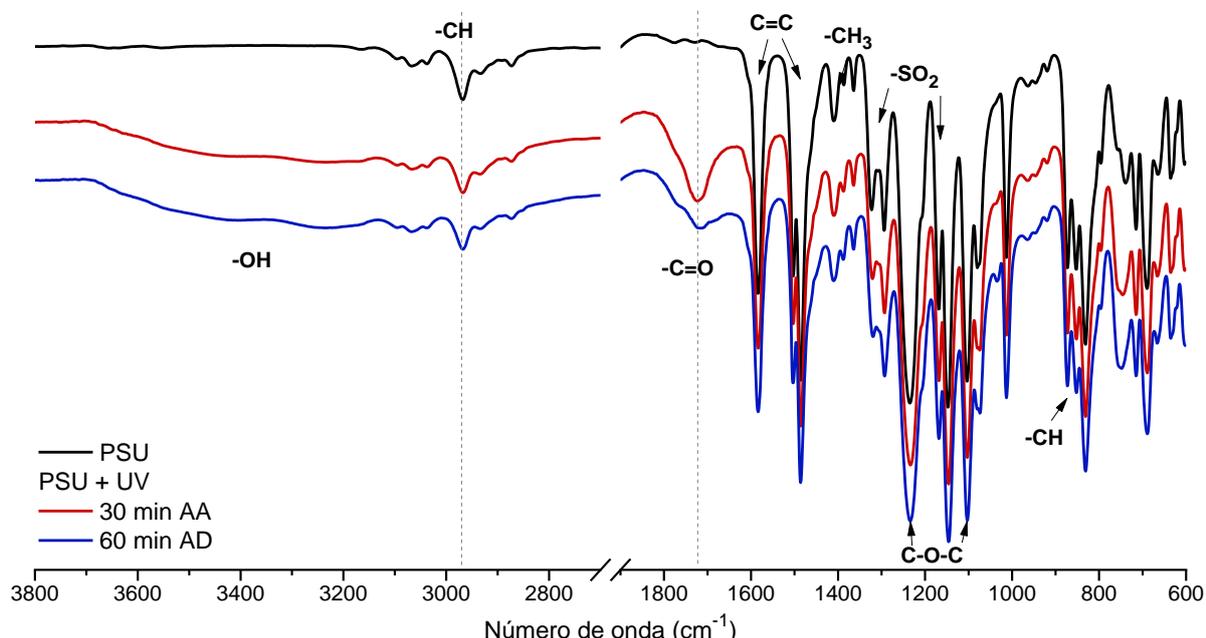


Figura 15. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU, não tratado e irradiados com AA, por 30 minutos, e AD, por 60 minutos.

Após as fotólises, é possível observar o surgimento da banda característica do estiramento ν (O-H), localizada na região de 3700-3100 cm^{-1} . Além disso, o pico característico de grupo carbonila (ν (C=O)) surge após as fotólises, localizado em 1723 cm^{-1} para as amostras tratadas com vapores de AA e, para as amostras em contato com vapores de AD, o pico é largo, indicando a presença de diferentes tipos de grupos carbonílicos. A intensidade máxima dessa banda está localizada em 1717 cm^{-1} . Os picos atribuídos às deformações simétricas e assimétricas da ligação C-H (1409 cm^{-1} e 1364 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)^{280}$) são levemente sobrepostos aos picos relacionados às ligações C-O e O-H, que surgem após os tratamentos. Ocorre alteração e deslocamento dos sinais dos grupos éter e nos picos entre em 990 e 700 cm^{-1} , principalmente com o alargamento e aumento de intensidade em $\sim 740 \text{cm}^{-1}$, indicando modificações nas substituições dos anéis aromáticos^{283,284}, o que está de acordo com o mecanismo proposto anteriormente⁸⁰. Essa modificação pode também estar relacionada à formação de grupos oxigenados (ν (COOH)). Para as amostras de PSU + AD, ocorre o surgimento de um pico fraco em 1035 cm^{-1} , possivelmente atribuído ao ν (C-C) da cadeia do ácido dicarboxílico²⁸⁵. A maioria dos sinais presentes na região conhecida como de impressão digital diminuiu em intensidade após as fotólises. Este comportamento é citado na literatura como sendo característico da formação de filme polimérico sobre uma superfície. Conforme o tempo de irradiação, maior é a espessura do filme de PAA formado sobre o PSU, portanto, os sinais característicos do polímero diminuem, sendo sobrepostos aos do PAA, até que apenas o recobrimento possa ser identificado pela técnica de FTIR-ATR⁶².

Os espectros obtidos confirmam a formação do filme de PAA sobre a superfície polimérica após o tempo de irradiação UV utilizado e, por apresentar comportamento semelhante, estima-se que houve o recobrimento do polímero com AD nas amostras irradiadas na presença do ácido adípico. Análises, como XPS e NEXAFS, são necessárias para confirmar a reação de polimerização com o ácido dicarboxílico e determinar o seu mecanismo.

Os espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET, tratados com vapores de AA e AD e com O_2 , assim como o filme de PET não fotolisado, estão apresentados na Figura 16. As bandas características do polímero semicristalino são: os picos entre 3100 e 2800 cm^{-1} , correspondentes às deformações simétricas e assimétricas das

ligações C-H da cadeia polimérica e anéis aromáticos; o intenso pico em 1714 cm^{-1} , associado à deformação da carbonila de éster ($\nu(\text{C=O})$); os picos relacionados ao anel benzênico como 1614 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$), vibrações no plano ($1579, 1505, 1409$ e 1017 cm^{-1}), vibrações fora do plano (872 e 723 cm^{-1}); vibrações providas do grupo glicol, como $1472, 1454, 1438$ ($\delta(\text{CH}_2)$), 1371 e 1340 cm^{-1} ($\omega(\text{CH}_2)$), 1098 cm^{-1} e 1044 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$ simétrico e assimétrico, respectivamente), 970 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$), e 896 e 848 cm^{-1} ($\tau(\text{CH}_2)$). As outras bandas em destaque no espectro, presentes entre $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e $1150\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, são mais complexas e representam, majoritariamente, as vibrações dos grupos éster^{59,286-291}. O pico de baixa intensidade em 3428 cm^{-1} pode ser associado ao *overtone* do pico da carbonila (o dobro de 1714 cm^{-1})²⁸⁰, mas, juntamente ao pico em 970 cm^{-1} , podem ser atribuídos a O-H intermolecular ligado aos grupos C=O e às ligações O-H fora do plano das hidroxilas terminais das cadeias de PET²⁹².

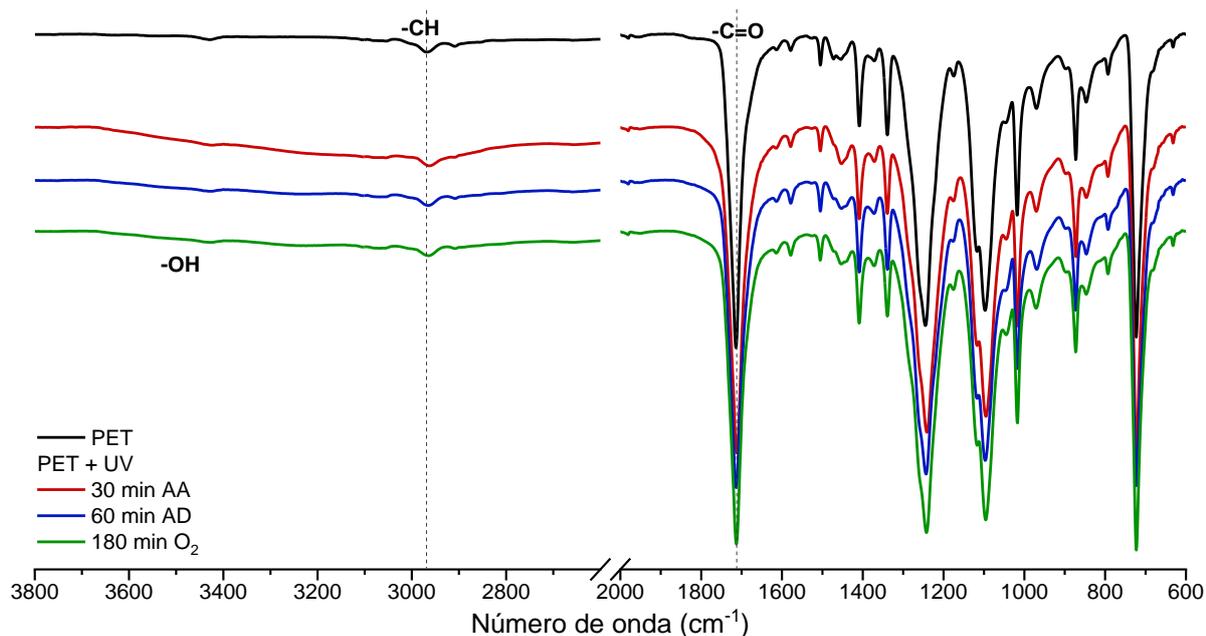


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET, não tratado e irradiados com AA, por 30 minutos; AD, por 60 minutos; O₂, por 180 minutos.

Após a exposição à radiação UV, é possível observar o surgimento da banda característica das ligações O-H ($3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), especialmente para a amostra tratada com AA, bem como o alargamento do pico referente ao grupo carbonila ($1820\text{ cm}^{-1}\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$), indicando a formação de novos grupos oxigenados na

superfície das amostras. Outras bandas, entre 1500 e 600 cm^{-1} também são discretamente alargadas após a irradiação na presença dos gases e vapores reativos, consistente com deformações das ligações O-H e estiramentos das ligações C-O de ácidos carboxílicos^{280,293}. Baseando-se em trabalhos da literatura^{294,295} e com a experiência adquirida em trabalhos anteriores^{37,112}, a partir dos espectros obtidos, estima-se que houve a formação de PAA sobre os filmes de PET e, possivelmente, também o recobrimento de AD sobre as amostras. Para o caso do ácido dicarboxílico, são necessários mais estudos para compreender a dinâmica da reação desta formação, bem como para confirmar se houve o enxerto de novos grupos funcionais no poliéster, ou seja, se foi efetiva a modificação superficial por *grafting* do polímero.

O surgimento de novos grupamentos oxigenados após os tratamentos de ambos os polímeros resulta em um maior caráter hidrofílico de suas superfícies, aumentando sua molhabilidade. Assim, os dados obtidos por FTIR-ATR corroboram com a diminuição do ângulo de contato em água encontrado nas análises de WCA.

A fim de se avaliar a estabilidade térmica das amostras antes e após os tratamentos fotoquímicos, análises de termogravimetria (TG) foram realizadas (Figura 17). Com o auxílio da derivada da termogravimetria (DTG), observa-se que a degradação térmica das amostras de PSU ocorrem em duas etapas. A primeira, entre 185 °C e 200 °C, pode ser atribuída à decomposição dos grupos sulfônicos^{296,297}. A outra, próximo a 530 °C, refere-se à decomposição da cadeia principal do polímero, resultando em um resíduo de aproximadamente 27% em massa em 900 °C²⁹⁸⁻³⁰². É na primeira decomposição que são encontradas as maiores diferenças nos percentuais de perda de massa entre as amostras de PSU sem tratamento e as tratadas na presença de UV e gases reativos, variando de 3,5% para o polímero não modificado até 7,2% para a amostra tratada com AA. Ao final da segunda degradação, as amostras tratadas apresentam diferença com relação ao polímero original quanto à quantidade de resíduo, percebida na análise de DTG através da diminuição e deslocamento para temperaturas superiores do pico de degradação.

Em comparação com o PSU ST, as amostras tratadas com o AA tenderam a uma perda menor de massa na primeira transição, assim como esta apresentou um

deslocamento para temperaturas superiores, indicando uma maior estabilidade térmica para a etapa de dessulfonação do PSU, comportamento que pode estar relacionado com a camada de PAA criada na superfície do material. Grover, Singh e Gupta analisaram o PAA por TGA, mostrando que há uma etapa de desidratação do polímero e outra de descarboxilação, entre 200 °C e 350 °C³⁰³, podendo serem estas etapas as responsáveis pelo discreto deslocamento observado.

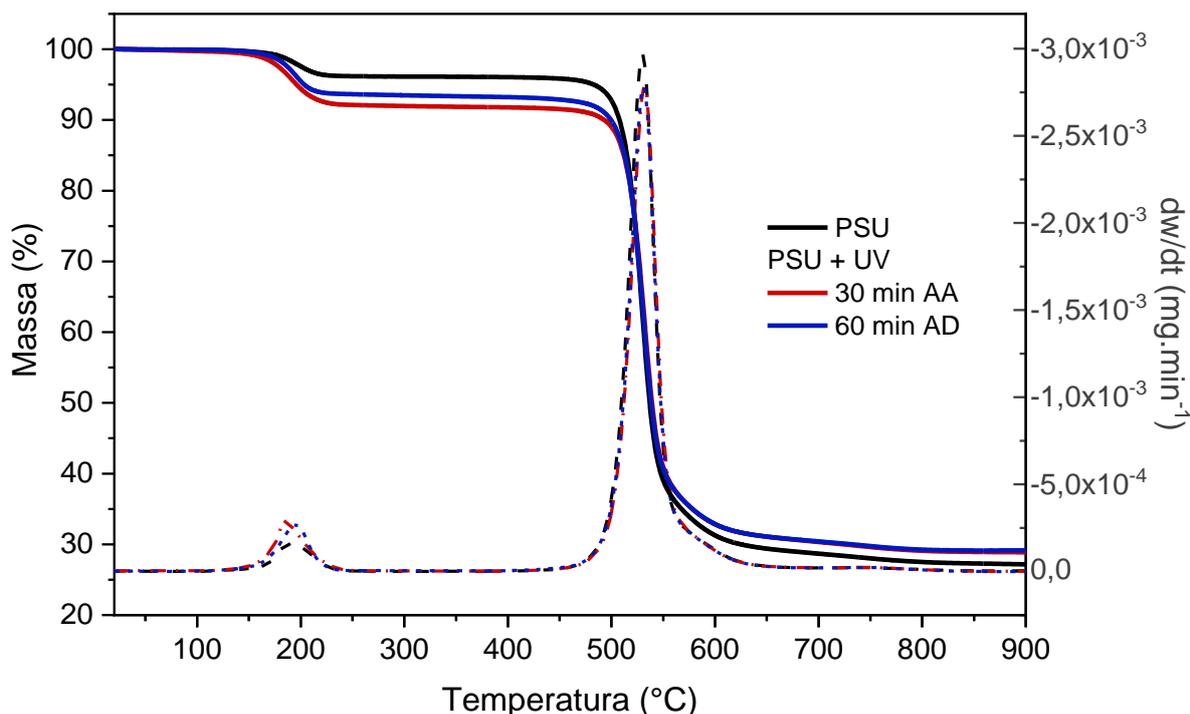


Figura 17. Curvas TG/DTG das amostras de PSU, sem tratamento e tratadas com AA e AD. As linhas tracejadas indicam as derivadas de cada curva.

As amostras de PET apresentam apenas uma etapa de decomposição, com pico em aproximadamente 440 °C^{304,305} (Figura 18). A análise realizada em atmosfera de N₂ não permite a total oxidação do polímero, restando um resíduo de aproximadamente 12% em massa a 600 °C. Após o pico de decomposição, apontado por DTG, as amostras de PET ainda apresentam perda de massa, mas em taxas negligenciáveis³⁰⁶.

Os dois polímeros apresentam pequenas variações nos resultados das análises térmicas, mas com alterações pouco significativas na média de perda de massa ou de temperatura em que ocorre a decomposição do material. As maiores alterações ocorrem nas amostras de PSU, o que sugerem que pode ter ocorrido

uma modificação no *bulk* polimérico ou há a interferência do filme de PAA formado em sua superfície, por mais fino que este seja. Os valores médios de perda de massa e de temperaturas de decomposição das amostras de PSU e PET são mostrados na Tabela 1.

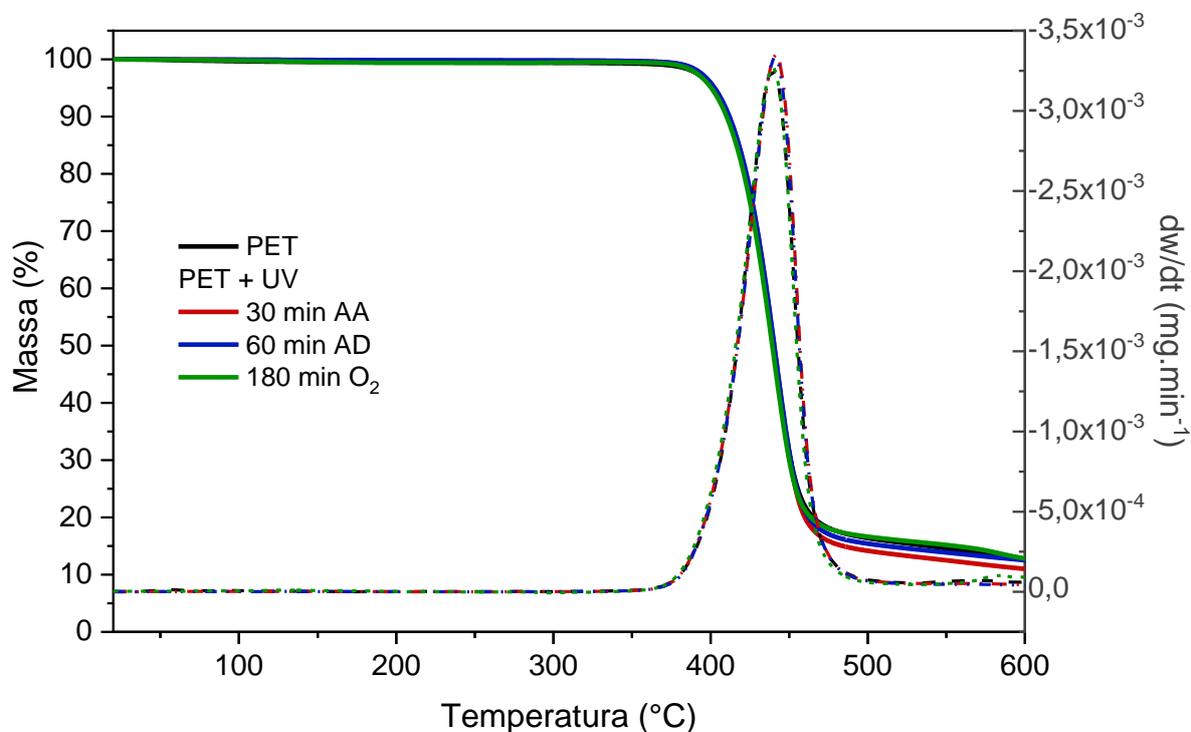


Figura 18. Curvas TG/DTG das amostras de PET, sem tratamento e tratadas com AA, AD e O₂. As linhas tracejadas indicam as derivadas de cada curva.

Tabela 1. Temperaturas de decomposição (°C) e quantidade de resíduo (%/massa) obtidas por análise de TG/DTG das amostras de PSU e PET tratados e não tratados.

PSU	PET		
	T ₁ decomp. (°C)	T ₂ decomp. (°C)	Resíduo em 900°C (%)
ST	194,1 ± 6,6	529,0 ± 2,2	27,8 ± 1,2
UV + AA	190,2 ± 4,6	531,8 ± 0,2	26,7 ± 2,8
UV + AD	195,5 ± 3,6	530,9 ± 0,3	27,6 ± 1,9
	PET		
	T ₁ decomp. (°C)	Resíduo em 600°C (%)	
ST	439,4 ± 3,3	12,6 ± 2,7	
UV + AA	441,6 ± 0,7	11,0 ± 0,9	
UV + AD	441,0 ± 0,9	12,5 ± 0,6	
UV + O ₂	439,4 ± 0,4	12,8 ± 0,3	

Análises de DSC foram realizadas para avaliar se ocorreram mudanças no *bulk* polimérico após a irradiação UV na presença de gás e vapores reativos. O PSU, sendo um polímero amorfo, não possui temperatura de fusão³⁰⁷, portanto, apenas é possível retirar das curvas calorimétricas a informação de sua temperatura de transição vítrea (T_g), que é uma transição termodinâmica de segunda ordem, a partir da qual as cadeias da fase amorfa do polímero adquirem mobilidade e energia suficientes para realizarem mudanças conformacionais^{307,308}. Já para o PET, a análise de DSC fornece tanto a T_g , quanto a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_f). A partir dos valores de ΔH_f , pode-se calcular a cristalinidade do material, utilizando a Equação 1 (Eq. 1), onde ΔH_f^0 é entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina, cujo valor é de 140 J/g para o PET³⁰⁹. Os resultados apresentados na Tabela 2 são as médias de análises realizadas em, no mínimo, triplicatas.

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Tabela 2. Dados obtidos por DSC de temperatura de transição vítrea (PSU e PET), temperatura de fusão e grau de cristalinidade (PET) dos filmes tratados e não tratados.

PSU		PET			
	T_g (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	Cristalinidade %	
ST	189,6 ± 0,2	ST	80,7 ± 1,3	246,7 ± 1,1	24,1 ± 1,9
UV + AA	189,9 ± 0,5	UV + AA	80,5 ± 0,9	247,8 ± 1,0	24,9 ± 2,4
UV + AD	189,2 ± 0,5	UV + AD	83,6 ± 2,1	246,9 ± 1,1	24,0 ± 0,8
		UV + O₂	80,0 ± 1,1	247,7 ± 1,5	24,8 ± 1,1

Para as T_g médias dos filmes de PSU não houve variação significativa, mesmo após a irradiação UV por 60 minutos. Os valores próximos de 189 °C estão de acordo com a literatura^{301,302,310}. Os filmes de PET apresentaram uma maior

variação nas temperaturas de transição vítrea, mas não significativas a ponto de indicar alguma alteração do polímero frente aos tratamentos. Os valores de T_g e T_m encontrados nas análises estão de acordo com o citado na literatura para filmes semicristalinos^{311,312}. As variações nos valores apresentados não são significativas, indicando que, se ocorreram modificações no *bulk* dos filmes poliméricos após os tratamentos realizados, estas não são sensíveis a ponto de alterar T_g e cristalinidade do material.

As amostras de PSU sem tratamento e tratadas, em triplicata, foram analisadas por SEC e a média dos dados obtidos são apresentados na Tabela 3. Não é encontrada diferença significativa, dentro do desvio padrão, entre os valores de massa molar ponderal média (M_w) para as amostras tratadas e não tratadas, apesar de existir uma tendência de aumento de tal parâmetro, conforme o tratamento utilizado. O mesmo comportamento não é encontrado para os valores de massa molar numérica média (M_n), que diminuíram conforme o tratamento utilizado, e de polidispersão (PDI), que teve um aumento significativo da amostra de PSU sem tratamento para a amostra *PSU + UV 60 min AD*. O aumento do PDI significa uma maior dispersão da massa molecular do polímero, sendo calculado pela razão entre M_w e M_n . A diminuição do valor de M_n , junto desse aumento do valor de PDI, pode significar que as cadeias poliméricas se fragmentaram em massas moleculares menores que o polímero original, ou, como no caso, sem tratamento. Tal fragmentação pode ter ocorrido em virtude da exposição à radiação UV, clivando as cadeias poliméricas e dando início à degradação polimérica. Os dados aqui obtidos podem ser corroborados com o observado através da análise de TGA para as amostras de PSU, que mostram diferenças de estabilidade térmica após os tratamentos com irradiação UV.

Devido à indisponibilidade técnica, não foi possível realizar a análise de SEC das amostras de PET.

Tabela 3. Valores médios de massa molar ponderal média (Mw), massa molar numérica média (Mn) e polidispersão (PDI), obtidos via SEC, das amostras de PSU.

Amostra	Mw (Da)	Mn (Da)	PDI (Mw/Mn)
PSU ST	57824 ± 1644	19290 ± 944	3,00 ± 0,12
PSU + UV 30 min AA	61408 ± 3381	19892 ± 1831	3,09 ± 0,13
PSU + UV 60 min AD	62219 ± 985	14875 ± 680	4,43 ± 0,38

5.2 DEGRADAÇÃO EM SOLO

Informações meteorológicas do local do ensaio foram acompanhados pelo site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) – Estação Meteorológica de Rio Grande, e estão representadas na Tabela 4. Esses dados mostram que o local teve ciclos variados de precipitação e volume de chuva e uma grande variação de temperatura ao longo do período do ensaio. É necessário lembrar que as amostras poliméricas estavam à uma profundidade de 30 cm, ou seja, a variação de temperatura e o volume de água que receberam indiretamente não puderam ser mensuradas e, certamente, não correspondem às medidas feitas pela estação meteorológica, na superfície do solo.

Apesar do tempo de Ensaio de Degradação em Solo ter sido de 1 a 12, 18 e 24 meses, as amostras analisadas por FTIR-ATR e aqui mostradas serão apenas as que ficaram em contato com o solo por 11 e 18 meses. Cabe ressaltar que, para esse ensaio, não foram utilizados os filmes de PET modificados com irradiação UV na presença de O₂.

A avaliação por gravimetria das amostras em ensaio de Degradação em Solo não pôde ser concluída com a precisão e confiabilidade necessárias, devido à impossibilidade de utilização de uma única balança para tal fim; as amostras foram inicialmente avaliadas nas dependências da FURG e, após, na Suécia, com diferentes balanças, calibrações e condições. Assim, mesmo possuindo dados que parecem indicar uma maior perda de massa em função do tratamento superficial utilizado e em função do tempo de ensaio, os mesmos não serão aqui apresentados.

Tabela 4. Dados meteorológicos dos períodos de Ensaio de Degradação em Solo, na cidade de Rio Grande-RS.

Mês	T _{média} do mês (°C)	T _{mín} do mês (°C)	T _{máx} do mês (°C)	Acum. pluviométrico do mês (mm)	Nº de dias do período	T _{média} do período (°C)	T _{mín} do período (°C)	T _{máx} do período (°C)	Acum. pluviométrico do período (mm)
1	18,2	7,8	27,8	234,8	30	18,2	7,8	27,8	234,8
2	19,4	9,3	33,4	41,0	60	18,8	7,8	33,4	275,8
3	21,9	14,2	32,7	30,0	90	19,6	7,8	33,4	305,8
4	23,8	11,1	36,1	96,2	120	20,8	7,8	36,1	402,0
5	23,3	11,1	32,8	46,2	150	21,3	7,8	36,1	448,2
6	21,4	9,8	31,9	96,2	180	21,3	7,8	36,1	544,4
7	22,4	14,1	34,0	65,8	210	21,5	7,8	36,1	610,2
8	17,9	4,2	28,5	71,2	240	21,0	4,2	36,1	681,4
9	13,1	2,7	25,1	*	270	20,1	2,7	36,1	681,4*
10	12,7	3,4	22,0	148,6	300	19,4	2,7	36,1	830,0
11	12,7	3,3	20,8	88,8	330	18,8	2,7	36,1	918,8
12	15,6	3,6	26,7	91,6	360	18,5	2,7	36,1	1010,4
18**	21,8	7,4	36,7	459,8	480	20,1	2,7	36,7	1470,2
24***	16,0	-0,1	31,0	527,4	720	19,5	- 0,1	36,7	2457,4

*mês 06/2018 não reportado pela estação; **valores obtidos do período de 09/2018 a 03/2019; ***valores obtidos do período de 03/2019 a 09/2019.

Os espectros de FTIR-ATR das amostras de PSU e PET sem tratamento após 11 e 18 meses em Ensaio de Degradação em Solo não apresentaram nenhuma alteração significativa (Figura 19). Já as amostras de PSU que passaram por tratamento apresentam alterações em seus espectros após o ensaio, mas sem diferenças significativas entre os tempos de contato com o solo (Figura 20). As principais alterações ocorrem na expressiva diminuição do pico relacionado ao grupo carbonila (ν (C=O)) e a separação da banda atribuída à ν (COOH), localizada em 748 cm^{-1} , para a amostra fotolisada com AA, e em 750 cm^{-1} , para a tratada com AD, agora apresentando diminuição de intensidade e divisão em dois picos ($756\text{--}742\text{ cm}^{-1}$ e $758\text{--}738\text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Ambas as diferenças, associadas à modificação na larga banda característica do estiramento ν (O-H), podem estar relacionadas com modificações nas substituições dos anéis aromáticos²⁸³ e em grupamentos oxigenados, como éteres, ésteres e ácidos carboxílicos, ligados à reação de

hidrólise, uma das formas de degradação polimérica, principalmente ocorrendo em porções amorfas de polímeros.

Com relação aos espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET fotolisados, após o Ensaio de Degradação em Solo se observa a modificação na banda característica das ligações O-H ($3700-3100\text{ cm}^{-1}$), bem como discreta reversão dos alargamentos dos picos referentes ao grupo carbonila ($1820-1620\text{ cm}^{-1}$) e de outras bandas, entre 1500 e 600 cm^{-1} , consistentes com deformações das ligações O-H e estiramentos das ligações C-O de ácidos carboxílicos. Assim como para as amostras de PSU, a alteração nesses picos pode estar associada com reações de hidrólise, indicando possível início de degradação dos filmes poliméricos.

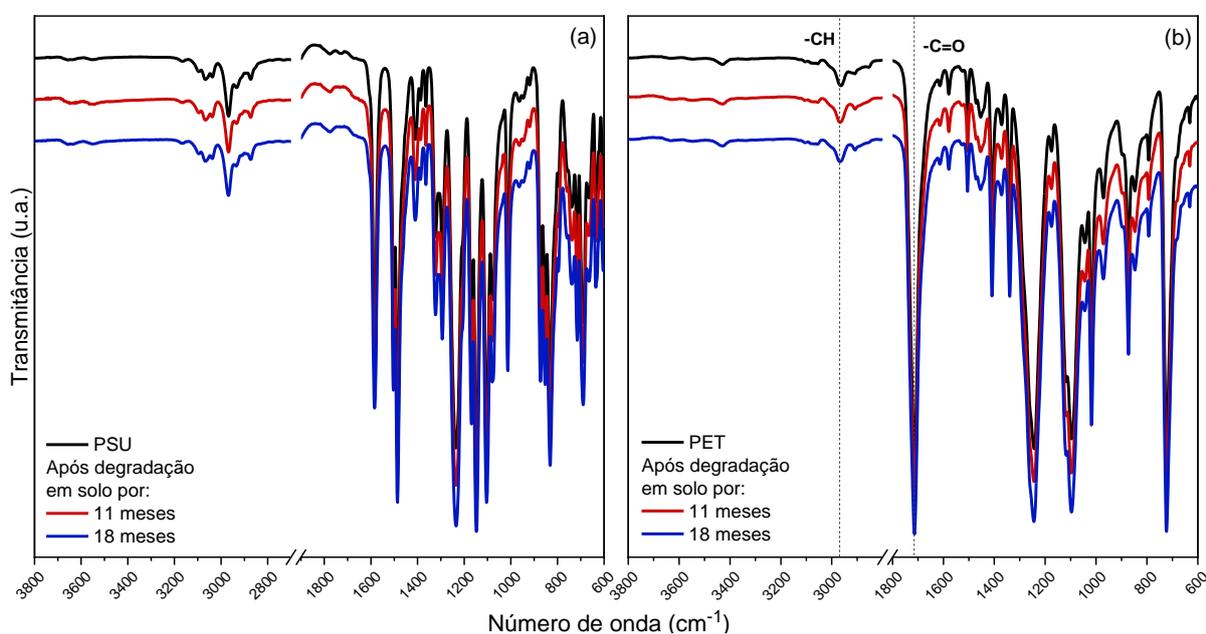


Figura 19. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU (a) e PET (b) não tratados, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo.

As alterações nos espectros de FTIR-ATR aqui observadas para as amostras de PSU submetidas ao ensaio de Degradação em Solo também foram encontradas em trabalho anterior, em que amostras de PSU modificadas superficialmente com radiação UV na presença de AA, foram colocadas em contato com substrato de casca de eucalipto fermentada, enriquecido com fertilizante orgânico composto de lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria de celulose, por até 10 semanas, e também submetidas à degradação em placa de Petri com inóculo de fungo entomopatogênico¹¹². Não é possível comparar os resultados de forma

quantitativa, já que são utilizados diferentes ensaios, tempos e modificações superficiais, mas é possível aferir que, com os 18 meses de ensaio do presente trabalho, eram esperadas maiores deteriorações nos sinais dos espectros. Possivelmente, tal resultado é devido à pouca diversidade biológica e microbiológica encontrada em dunas de areia³¹³, além dos ciclos inconstantes de precipitação e variação de temperatura ao longo do período do ensaio, que podem ter resultado em pouco contato da amostra com água, diminuindo as chances de ocorrer a hidrólise do material e sua efetiva degradação.

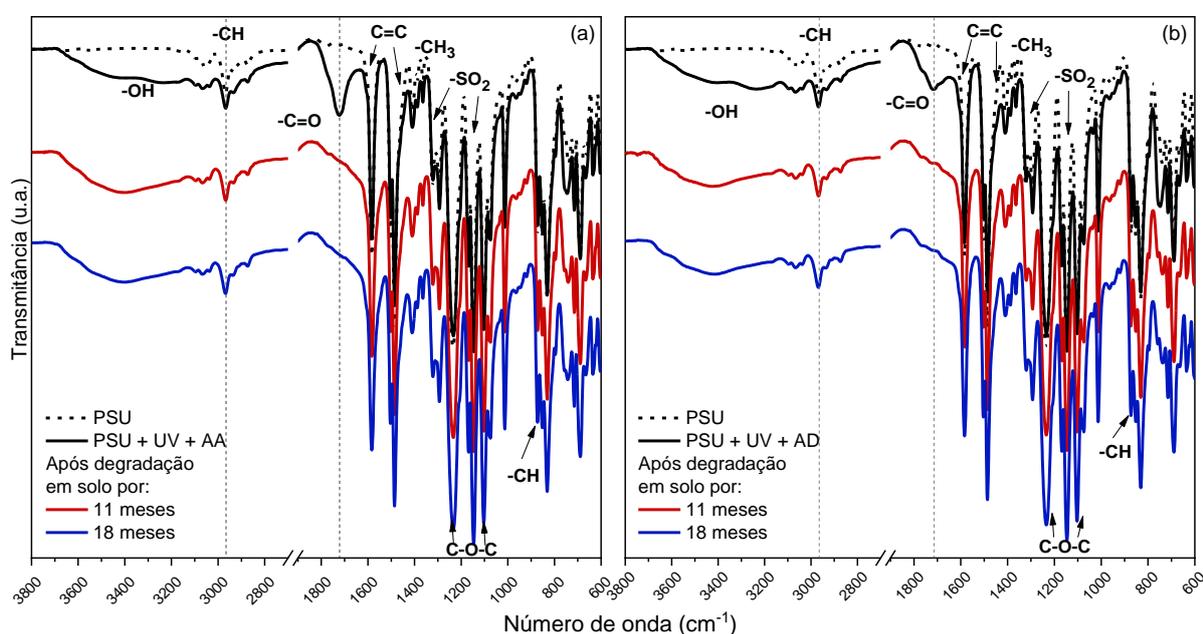


Figura 20. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PSU não tratado (em preto pontilhado), e tratados com irradiação UV na presença de (a) AA e (b) AD, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo (preto, vermelho e azul, respectivamente).

Os filmes de PET também apresentaram poucos sinais de degradação em seus espectros de FTIR-ATR, mesmo após 18 meses de ensaio (Figura 21). Tal resultado é condizente com os encontrados por Ioakeimidis *et al.*, em um estudo que analisa embalagens feitas do polímero em questão, que conclui que o material permanece robusto por aproximadamente quinze anos, apesar das amostras terem permanecido por anos em ambiente marinho. Apesar da alta estabilidade, as amostras modificadas superficialmente com AA e AD apresentam sinais de hidrólise

comparáveis às amostras que permaneceram no fundo do Mar Mediterrâneo entre um e sete anos³¹⁴.

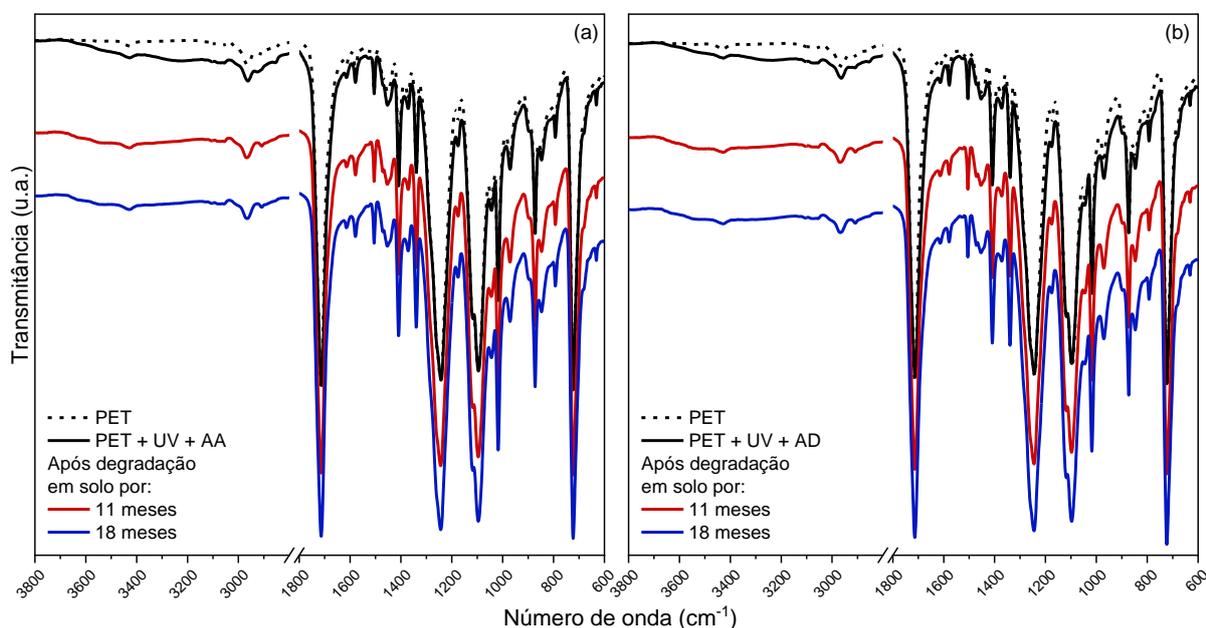


Figura 21. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PET não tratado (em preto pontilhado), e tratados com irradiação UV na presença de (a) AA e (b) AD, após 0, 11 e 18 meses de Ensaio de Degradação em Solo (preto, vermelho, azul, respectivamente).

Análises de DSC de amostras que permaneceram 18 meses em ensaio de Degradação em Solo foram realizadas e são mostradas na Tabela 5. Quando comparados aos dados de DSC das amostras pré-ensaio (Tabela 2), não são encontradas alterações na T_g média das amostras de PSU. As discretas diferenças nos dados obtidos para as amostras de PET, apesar de estarem dentro do desvio padrão calculado, sugerem um comportamento de aumento da T_g e diminuição da T_m e da Cristalinidade. Tal comportamento pode estar relacionado com uma possível alteração nas áreas amorfas do polímero, sítios preferenciais para o início da degradação polimérica.

Tabela 5. Dados obtidos por DSC de temperatura de transição vítrea (PSU e PET), temperatura de fusão e grau de cristalinidade (PET) dos filmes tratados e não tratados após 18 meses em Ensaio de Degradação em Solo.

PSU 18 meses		PET 18 meses			
	T_g (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	Cristalinidade %	
ST	190,0 ± 0,4	ST	81,6 ± 0,8	245,6 ± 0,1	22,1 ± 0,9
UV+30AA	189,9 ± 0,2	UV+30AA	82,1 ± 0,3	245,6 ± 0,2	22,0 ± 0,3
UV+60AD	189,3 ± 0,1	UV+60AD	83,1 ± 0,2	245,6 ± 0,2	22,2 ± 0,6

Amostras de PSU que permaneceram por 7 e 18 meses em ensaio de Degradação em Solo foram avaliadas por TG/DTG e os dados obtidos estão dispostos na Tabela 6. Com o auxílio das curvas termogravimétricas, é possível verificar alterações significativas para todas as amostras, quando comparadas com os valores obtidos e reportados na Tabela 2. Apesar da temperatura atribuída à decomposição da cadeia polimérica não ter sofrido alterações significativas, permanecendo próximas de 530 °C, as temperaturas atribuídas à dessulfonação do polímero apresentam variações importantes. Para a amostra de *PSU + UV 30 min AA*, após 7 meses de ensaio, o pico de DTG referente à primeira decomposição térmica se divide em dois (191,8 e 203 °C). O mesmo comportamento é encontrado na amostra PSU ST após 18 meses de aterramento (193,5 e 199,7 °C). A presença de divisões de picos ou de “ombros” em picos de DTG indicam que o processo de degradação ocorre em mais de uma etapa^{315,316}; nos casos encontrados, em possíveis duas etapas.

Outra importante modificação na análise de TGA é o decréscimo do valor das temperaturas para as amostras fotolisadas na presença de AA, o que pode indicar uma menor estabilidade química dos grupos sulfônicos do polímero após o ensaio de degradação. De maneira contrária, para as amostras sem tratamento e irradiadas na presença de AD, as temperaturas da primeira etapa de decomposição aumentaram, principalmente para a amostra *PSU + UV 60 min AD*, que permaneceu em ensaio por 18 meses. O aumento de aproximadamente 8 °C para a primeira

etapa de degradação dessa amostra foi acompanhado de uma maior porcentagem de massa residual após atingir 900 °C na análise, passando de ~27% para ~36%.

As análises de TG/DTG para as amostras de PET após o ensaio de Degradação em Solo não puderam ser realizadas.

Tabela 6. Temperaturas de decomposição (°C) e quantidade de resíduo (%/massa) obtidas por TG/DTG das amostras de PSU e tratados e não tratados após 7 e 18 meses de ensaio de Degradação em Solo.

PSU 7 meses	T₁ decomp. (°C)	T₂ decomp. (°C)	Resíduo em 900°C (%)
ST	201,3 ± 0,3	530,8 ± 1,9	32,6 ± 2,9
UV+30 min AA	191,8 ± 0,6 203,0 ± 0,8	531,7 ± 0,1	30,5 ± 0,6
UV+60 min AD	200,0 ± 0,4	530,7 ± 0,5	32,9 ± 0,6
PSU 18 meses	T₁ decomp. (°C)	T₂ decomp. (°C)	Resíduo em 900°C (%)
ST	193,5 ± 0,04 199,2 ± 0,1	531,0 ± 0,6	30,2 ± 1,1
UV+30 min AA	183,5 ± 0,6	531,7 ± 2,1	32,7 ± 1,7
UV+60 min AD	203,2 ± 0,2	531,0 ± 0,7	36,4 ± 0,7

As amostras de PSU antes e após o ensaio de Degradação em Solo foram analisadas por SEC e os dados foram dispostos em gráficos, encontrados na Figura 22. O comportamento para as amostras sem tratamento e as tratadas na presença de AA é similar: o Mw permanece praticamente constante (dentro do desvio padrão) durante todos os meses de ensaio analisados, enquanto os valores de Mn decrescem e os de PDI crescem com o passar dos meses. Tais dados indicam que, possivelmente, está ocorrendo a hidrólise das amostras sem tratamento e tratadas com AA, que leva à cisão da cadeia polimérica (e conseqüente diminuição de Mn), mas que não há diferenças significativas entre os dois tipos de amostras e a degradação ocorre de forma similar nos dois casos.

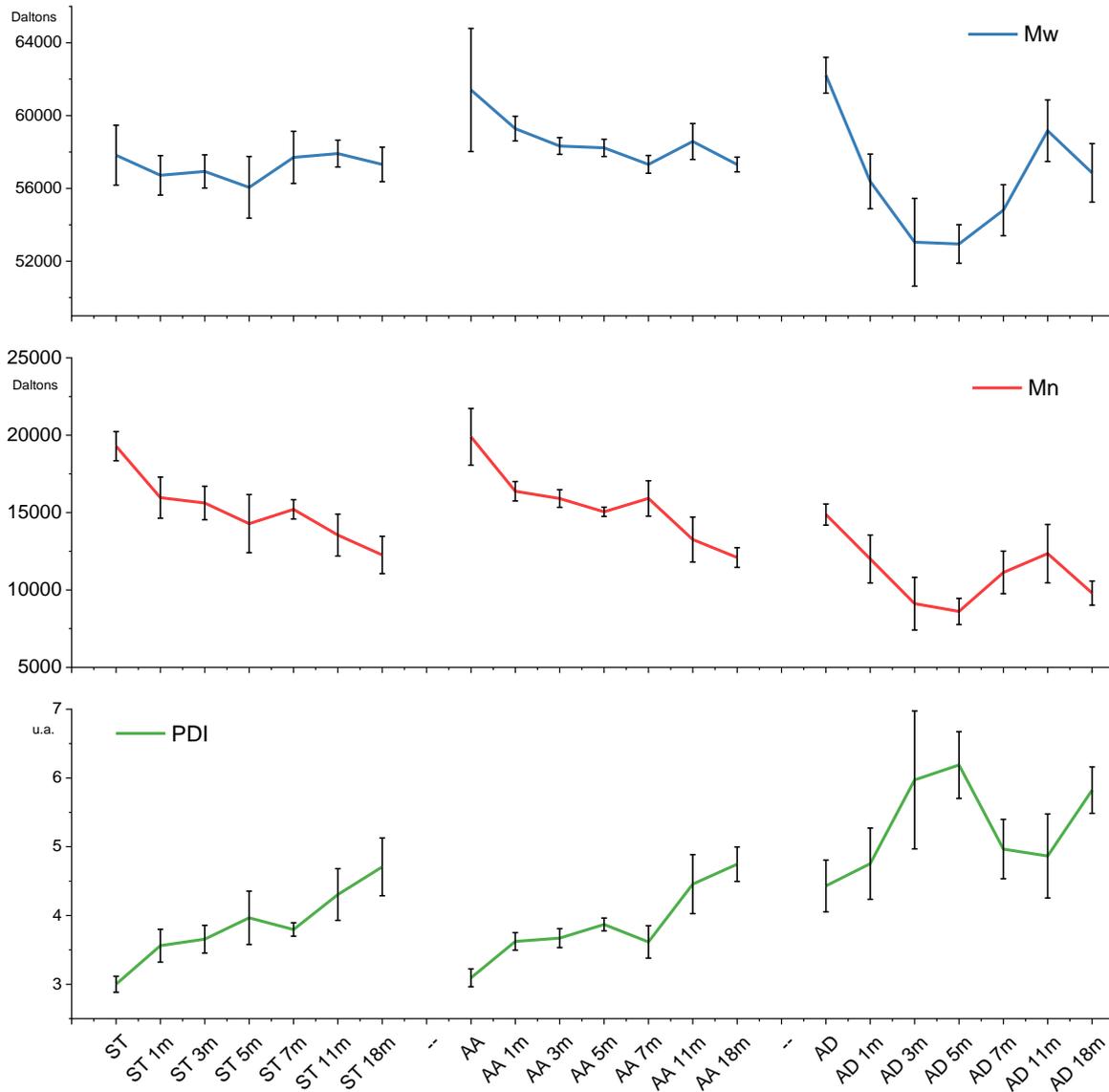


Figura 22. Massa molar ponderal média (Mw), massa molar numérica média (Mn) e polidispersão (PDI) para os filmes de PSU não tratados e tratados com AA e AD, antes e após Ensaio de Degradação em Solo, por 1, 3, 5, 7, 11 e 18 meses.

Já as amostras irradiadas por 60 minutos na presença de AD apresentaram comportamento diferente: até o terceiro mês de ensaio, os valores de Mw tiveram decréscimo, enquanto os de PDI aumentaram, voltando a inverter tal tendência, chegando aos seus valores pré-ensaio ao 11^o mês. Trabalhos envolvendo PU sugerem que a inserção de oxigênio na cadeia polimérica e a formação de radicais pode levar a formação de ligações entre cadeias, o que eleva o Mw³¹⁷. Assim, o aumento de Mw e decréscimo de PDI podem indicar um comportamento de

reticulação do polímero, logo após as amostras terem passado por uma inicial e evidente fragmentação da cadeia polimérica. Tal fragmentação pode ter ocorrido em virtude da longa exposição à radiação UV, clivando as cadeias poliméricas e dando início à degradação polimérica. O comportamento observado de Mw, Mn e PDI para *PSU + UV 60 min AD* foi também observado para a irradiação UV na presença de AA, mas em tempos maiores que os do presente estudo, por Kessler⁸⁰, que o justificou com o tipo de modificação e sítios de excitação e funcionalização do polímero, que são diferentes de outros poliéteres e poliésteres, como PU e PHB.

Os resultados das análises térmicas, associados aos dados obtidos por SEC, parecem indicar que as amostras de PSU tratadas com AA e após o ensaio de Degradação em Solo, apresentam perda na sua estabilidade térmica, como consequência da cisão da cadeia polimérica que ocorre após o início de reações de hidrólise; estas, que puderam ser acompanhadas por FTIR-ATR. Já para as amostras tratadas com AD, o aumento de Mw e decréscimo de PDI, somados à maior estabilidade térmica da amostra³¹⁸, adquirida após os tempos de aterramento, sugerem a ocorrência de reticulação polimérica, levantada anteriormente³¹⁹.

5.3 DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

As amostras poliméricas e líquidas, após ensaios de degradação, foram identificadas por códigos e, a partir deste ponto, serão por eles citadas. A Tabela 7 apresenta o resumo esquemático de como foi atribuído o código de cada amostra. Os polímeros foram separados em **U**, para o PSU, e **E**, para PET. As fotólises foram identificadas pelos números de **1** a **4**: nenhuma modificação, fotólises por 30 minutos com atmosfera de AA, fotólise por 60 minutos com vapores de AD, fotólise por 180 minutos em atmosfera oxidante, respectivamente. Quando hidrólise em água grau cromatográfico, utilizou-se número **1**; quando em solução salina mimetizando água do mar, **2**. O tipo de ensaio e a temperatura em que ocorreram foram classificados como **A25** (ensaio sob agitação a 25 °C), **E25** (ensaio estático a 25 °C) e **E60** (ensaio estático a 60 °C). A duração dos ensaios é identificada no final do código por **7**, **30**, **90** e **180** dias.

Tabela 7. Esquema de codificação para as amostras poliméricas em ensaio de degradação hidrolítica.

Polímero	Código		Modificação	Código		Líquido	Código		Tipo de Ensaio/Temperatura	Código		Duração	Código	
PSU	U	Nenhuma	1	H2O	1	Sob agitação 25°C	A25	7 dias	7					
										30 min UV + AA	2	30 dias	30	
PET	E		60 min UV + AD	3	SOW	2	Estático 25°C	E25	90 dias					90
										180 min UV + O ₂	4	Estático 60°C	E60	

Um exemplo do código é apresentado na Figura 23: **U11.A25.90** é a identificação para a amostra de PSU sem modificação superficial, que foi colocada em água com pureza cromatográfica, sob agitação a 25°C por 90 dias.



Figura 23. Exemplo de código para amostra após ensaio de degradação hidrolítica.

A gravimetria das amostras foi avaliada de acordo com cada tipo de tratamento fotoquímico e para cada configuração utilizada para o ensaio de Degradação Hidrolítica. As massas dos filmes poliméricos foram medidas em triplicata, antes e após o ensaio, depois das amostras serem lavadas com água deionizada e deixadas secar por 30 dias, em temperatura ambiente (23 °C), sob vácuo. As médias das perdas de massas, calculadas a partir dos dados coletados, estão dispostos na forma de gráfico de barras, nas Figuras 24 a 27.

É importante aqui salientar que as amostras que foram submetidas à degradação em solução salina, principalmente as que foram fotolisadas, apresentaram deposição de sal em suas superfícies. Estas, assim que retiradas do ensaio e para que não houvesse interferência dos sais nos espectros de FTIR-ATR, foram lavadas mais de uma vez, para que as análises ocorressem apenas na superfície polimérica e houvesse confiabilidade nos dados adquiridos.

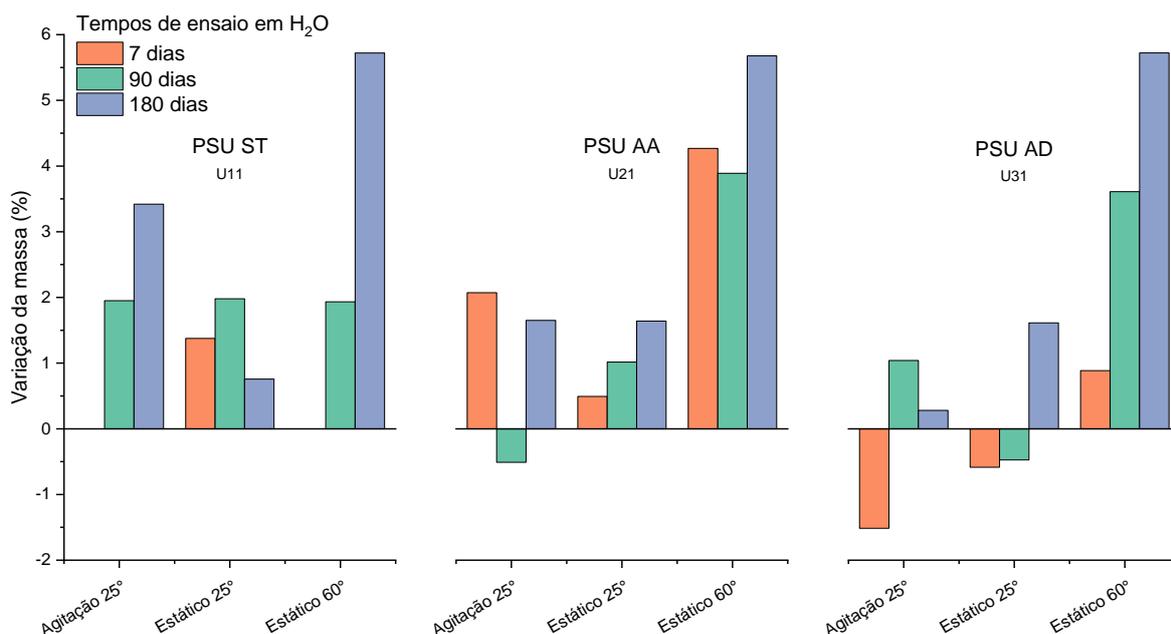


Figura 24. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PSU (U11, U21 e U31), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com H₂O.

Entre as amostras de PSU, não é possível identificar um padrão de perda de massas para os ensaios em agitação e estático, ambos a 25 °C. A única tendência verificável é que as amostras submetidas a 180 dias de ensaio estático a 60 °C, tiveram as maiores perdas de massa, de aproximadamente 6% para as em contato com água, e entre 4 e 5% para as amostras que ficaram submersas em SOW.

São raros os trabalhos encontrados na literatura que analisam por gravimetria a deterioração ou degradação de polisulfona. Um polímero de estrutura molecular semelhante ao PSU, o policarbonato (PC), foi tratado PC com radiação UV por 10 dias, e em seguida submetido ao processo de biodegradação por fungos filamentosos em meio de sal mineral, juntamente com o polímero não tratado e outro polímero tratado termicamente a 100° C. Ao final de 12 meses de ensaio a perda de massa detectada foi de 5,5% para o polímero tratado com UV³²⁰.

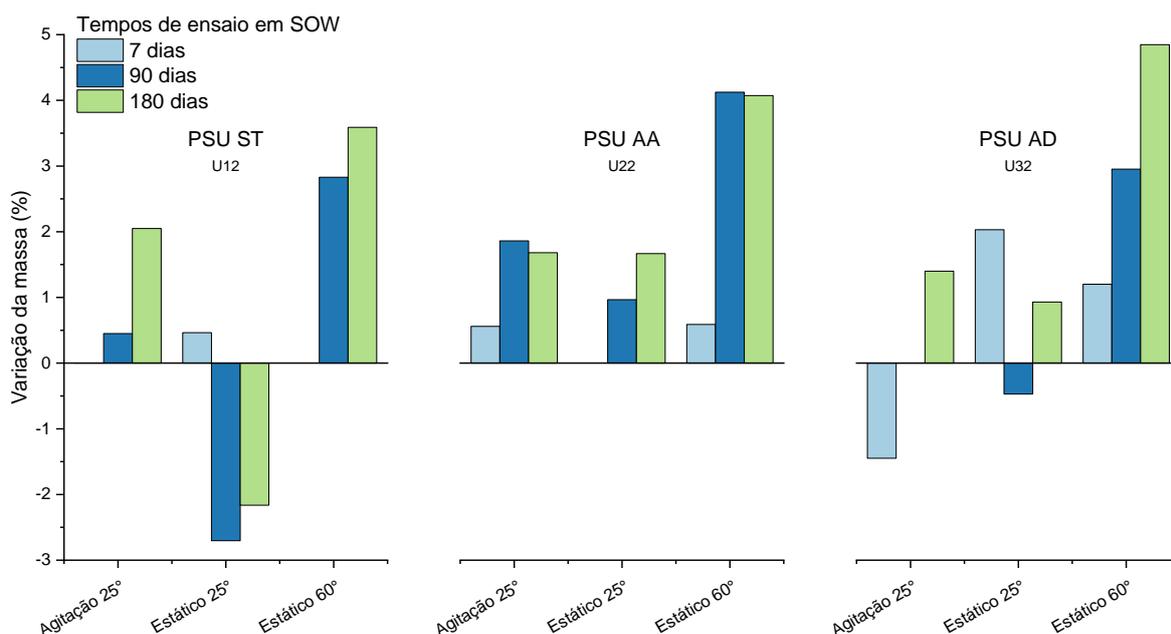


Figura 25. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PSU (U12, U22 e U32), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com SOW.

Ao avaliar o impacto da modificação superficial de polímeros frente à biodegradação *in vitro* com diferentes linhagens de *Metarhizium anisopliae*, Kessler não encontrou linearidade entre as perdas de massas para as diferentes amostras de PSU, mas a maior porcentagem encontrada foi de 8,2%, para o polímero irradiado com luz UV por 120 minutos, em atmosfera saturada de O₂, e incubado por 60 dias na presença do fungo de linhagem E6⁸⁰. Em trabalho posterior, amostras de PSU modificadas superficialmente com radiação UV na presença de AA por 30 minutos, e incubadas por 30 dias na presença de fungo filamentoso, resultaram em perdas de massa de aproximadamente 5,5%, desconsiderando uma importante aderência do fungo na superfície dos filmes, que não foi possível de ser removida¹¹². No mesmo trabalho, amostras de PSU modificadas superficialmente foram avaliadas em ensaio de Degradação em Solo por até 10 semanas, obtendo perdas de massas médias de 1,5%, para as amostras irradiadas por 30 minutos com vapores de AA, e 4,5%, para as irradiadas por 120 minutos em atmosfera oxidante¹¹².

Diante dos dados disponíveis na literatura, as perdas de massa encontradas para as amostras de PSU, no presente trabalho, mesmo baixas, são significativas,

principalmente ao se considerar os tempos de ensaio e a não utilização de micro-organismos potencialmente degradadores de polímeros.

Não é encontrada linearidade entre as perdas de massas para as diferentes amostras de PET e os diversos parâmetros de ensaios de degradação. As amostras em contato com H₂O apresentaram ganhos de massa, representados pelos valores negativos nos gráficos, mas sem seguir uma tendência. As maiores perdas foram encontradas nas amostras de PET irradiadas na presença de vapores de AD (E31 e E32), chegando à valores próximos a 3%, para as amostras submersas em solução salina, em ensaio estático à 60 °C.

Amostras de PET cristalino e amorfo foram avaliadas após imersão em água a 100 °C, por 14 dias, resultando em perdas de massa de aproximadamente 1%; as maiores perdas foram observadas para os filmes de material cristalino³²¹. Fibras de PET foram submetidas à hidrólise, resultando em perda de massa de 0,83% após quatro horas em contato com solução alcalina (pH = 14) de NaOH 10%³²². Amostras de PET, retiradas de garrafas plásticas, foram submersas em solução 4M de ácido nítrico por 7 dias, à 80 e 150 °C, obtendo-se perdas de massa de 67 e 77%, respectivamente³²³. As perdas de massa aqui observadas estão de acordo com a reconhecida estabilidade do PET, polímero que pode permanecer sem alterações ao longo de vários anos, mesmo em ambiente marinho³¹⁴. Em um trabalho envolvendo hidrólise neutra em água do mar, concluiu-se que o tempo de conversão de 50% de PET em ácido tereftálico (TPA) e etileno glicol (EG), a 35 °C, é de 4,5 anos³²⁴. De acordo com tal estudo, para alcançar uma maior perda de massa no presente trabalho, que seria um dos resultados da despolimerização do PET, faz-se necessário um período maior que 180 dias a 60 °C.

Os autores concluíram, ainda, que a despolimerização do PET não depende da concentração de sais dissolvidos na água, sugerindo que a temperatura é o único fator que controla a taxa de transformação de longas cadeias poliméricas em TPA e EG. Através de modelos matemáticos, Stanica-Ezeanu e Matei corrigiram as estimativas de degradação do PET em águas marinhas e outros ambientes aquáticos, estimando-se que, em temperatura de 30 °C, são necessários 162 anos para que ocorra a despolimerização total do material³²⁴.

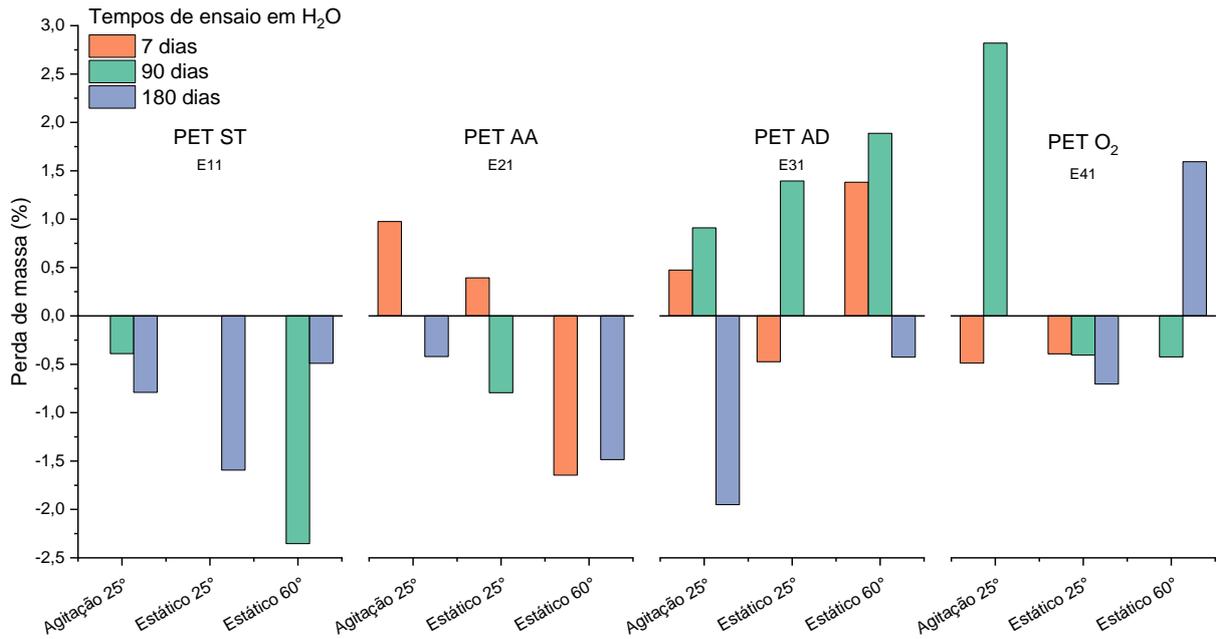


Figura 26. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PET (E11, E21, E31 e E41), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com H₂O.

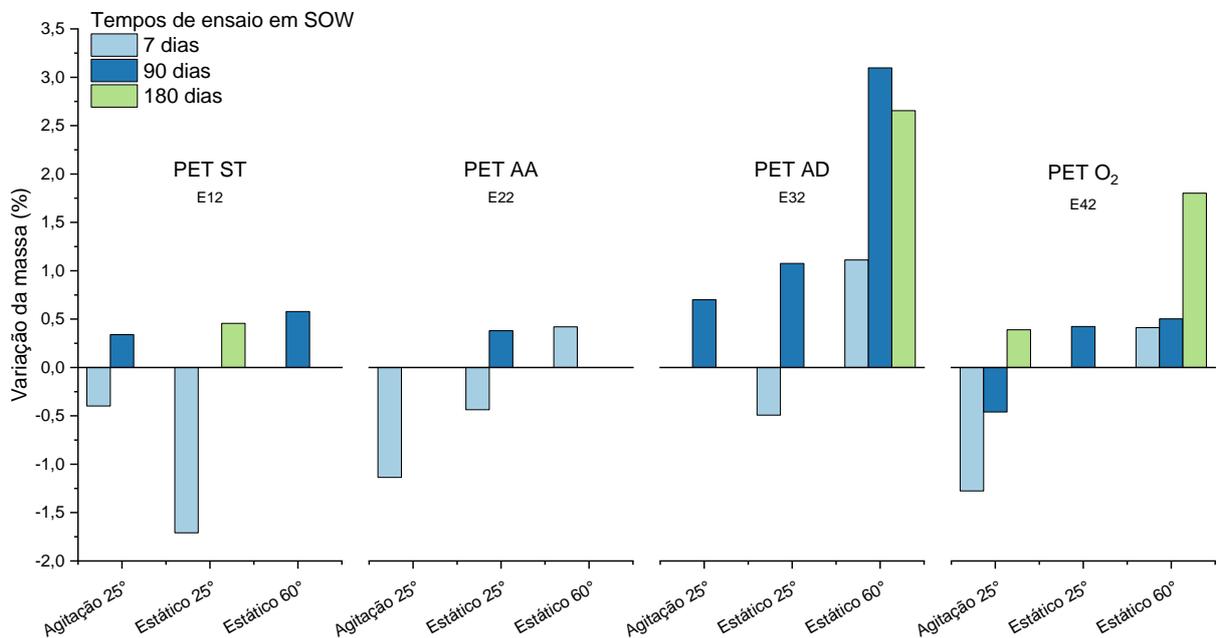


Figura 27. Avaliação da variação da massa (%) para amostras de PET (E12, E22, E32 e E42), nas diferentes configurações do ensaio de Degradação Hidrolítica, durante 7, 90 e 180 dias, em contato com SOW.

Espectros de FTIR-ATR foram analisados em função do polímero e de seus tratamentos conforme o tipo de ensaio de degradação hidrolítica e conforme o tempo de ensaio.

As amostras de PSU sem tratamento apresentaram poucas diferenças significativas entre os diferentes tipos de ensaios. Pequenas bandas na região entre 3700 e 3450 cm^{-1} (ν (O-H)) surgem, principalmente após 30 dias, sendo mais intensas nas amostras que estiveram em contato com SOW. Todas as amostras, dos diferentes ensaios, no dia 30, apresentaram o surgimento de banda de média intensidade na região ν (C=O), dividida em três picos ($\sim 1718 \text{ cm}^{-1}$, mais intensa, 1676 cm^{-1} e 1638 cm^{-1}), o que sugere a formação de diferentes compostos carbonílicos. Ainda há o aumento de um pico de baixa intensidade com valor máximo em $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuído ao estiramento ν (O-H) ou ao *overtone* do C=O, além do surgimento de um pico em $\sim 947 \text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuído à deformação fora do plano de O-H, e a diminuição do pico em 760 cm^{-1} , atribuído ao ν (COOH) e substituições no anel aromático. Para ilustrar as alterações encontradas, selecionou-se os espectros das amostras U12.A25, apresentadas na Figura 28. As alterações foram de menor intensidade para amostras dos ensaios estáticos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para as amostras *PSU + UV 30 min AA*, as diferenças entre os tipos de ensaio começam a ser percebidas, principalmente para o Estático a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao serem comparadas com a amostra referência, ou seja, a amostra tratada antes de ir para o ensaio de degradação, percebe-se a diminuição, chegando à completa perda nos casos em elevada temperatura, do pico referente à carbonila. Da mesma forma que para as amostras sem tratamento, ao 30º dia de ensaio, há um pico intenso em $\sim 1716 \text{ cm}^{-1}$, seguidos de outros dois, de menor intensidade, em 1672 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} . Ou seja, com 7 dias de ensaio, o pico C=O adquirido durante a fotólise pelo PSU começa a diminuir, e, após 30 dias, surgem novos picos, na mesma região. Tais alterações não são percebidas em nenhum outro tempo de ensaio, sugerindo que, com 30 dias, deve estar ocorrendo a máxima formação de compostos carboxílicos na superfície do material, que, após, podem também atuar na degradação da cadeia polimérica. A banda atribuída a ν (O-H) que surge após a fotólise, é separada, majoritariamente, em dois picos ($\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$ e 3230 cm^{-1}), indicando diferentes ambientes químicos da ligação O-H na superfície polimérica).

Após os ensaios de degradação hidrolítica, tal banda diminui em intensidade, mas o pico em número de onda maior é preservado. Os espectros das amostras U21.E25 são representadas na Figura 29, para demonstrar as alterações encontradas. Novamente, para as amostras dos ensaios estáticos a 60 °C, tais mudanças se apresentam em menor intensidade.

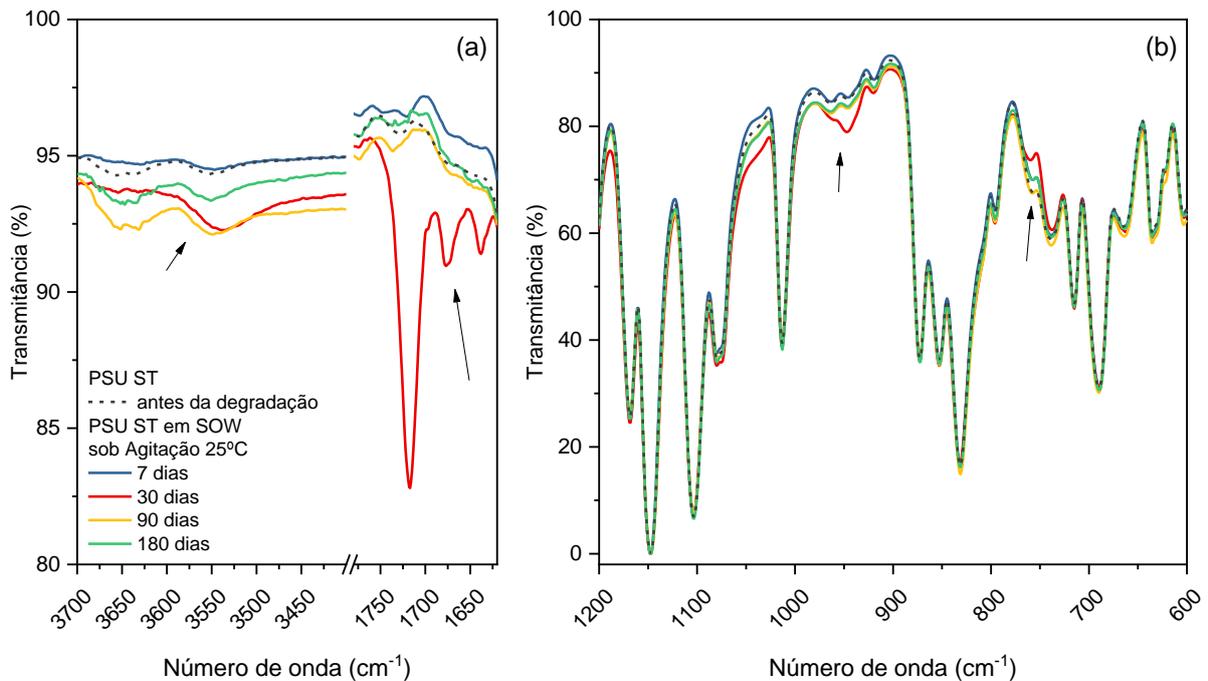


Figura 28. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU sem tratamento antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1650 cm⁻¹; (b) Região 1200 - 600 cm⁻¹.

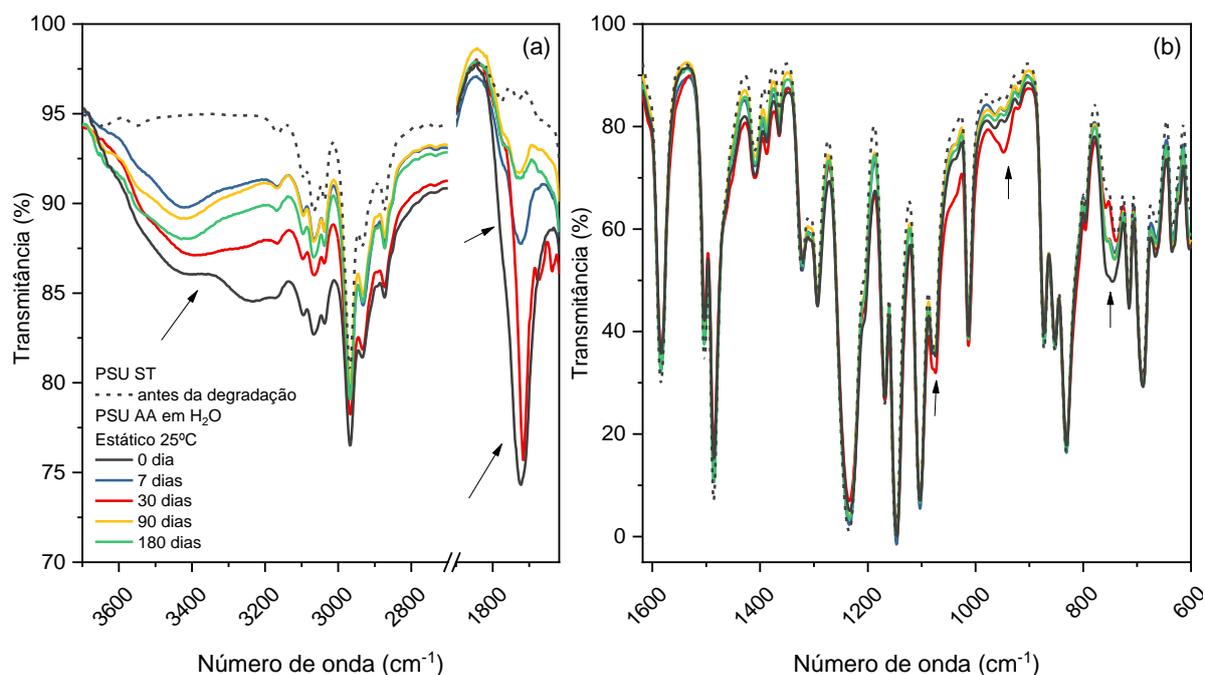


Figura 29. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU + UV 30 min AA antes e após degradação hidrolítica em H₂O, de forma estática, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1620 cm⁻¹. (b) Região 1620 - 600 cm⁻¹.

As comparações entre os tipos de ensaio para as amostras *PSU + UV 60 min AD* ressaltam que, aquele conduzido à 60 °C apresenta maior diferença, ao longo do tempo, no pico que pode ser atribuído à ν (COOH). Tal banda, que surge no polímero após as fotólises, divide-se em ~ 760 cm⁻¹ e ~ 740 cm⁻¹ após o início dos ensaios, diminui em intensidade ao longo do período analisado, voltando a apresentar formato semelhante ao do polímero original, após os 180 dias. Este comportamento de divisão do pico foi encontrado, também, após o ensaio de Degradação em Solo. Como as amostras sem tratamento e tratadas com AA, aqui, o pico da carbonila diminui de intensidade ou é totalmente perdida, menos para as amostras retiradas ao 30º dia de ensaio, que apresenta separação em dois novos picos, de baixa intensidade (~ 1717 cm⁻¹ e ~ 1664 cm⁻¹). O mesmo comportamento encontrado nas amostras tratadas com AA com relação à banda atribuída a ν (O-H), também é percebido aqui. Na Figura 30 são apresentados os espectros das amostras U31.A25, em função dos tempos de ensaio, representando as maiores modificações observadas.

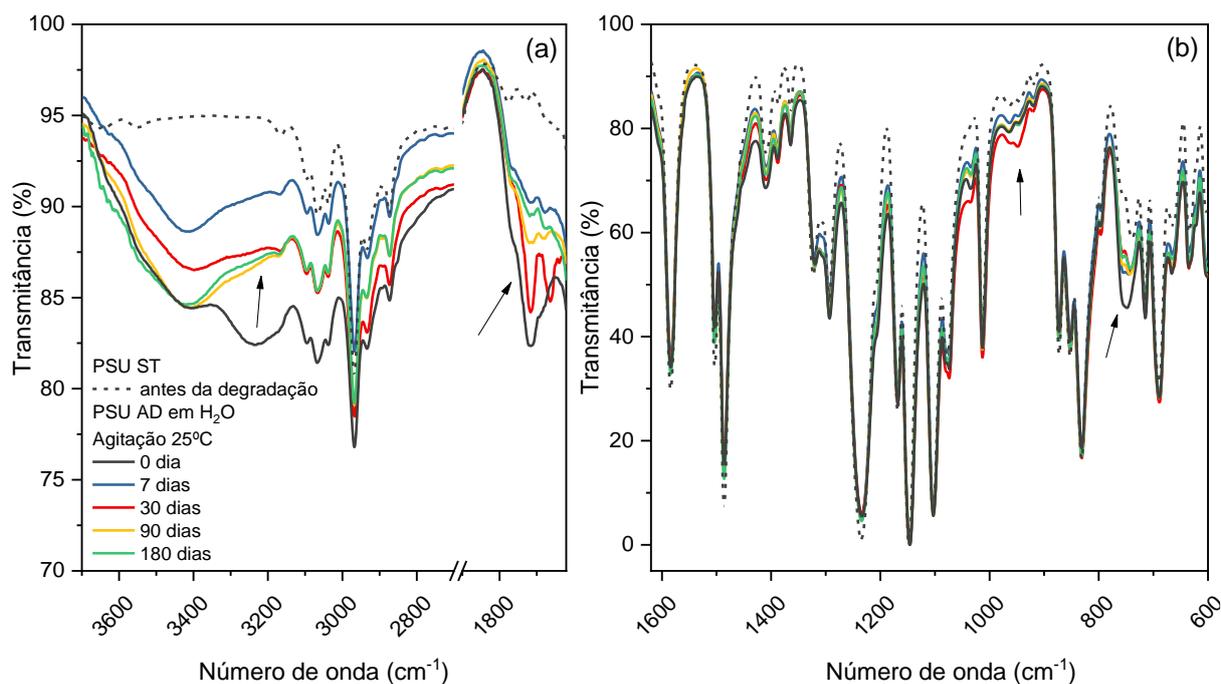


Figura 30. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PSU + UV 60 min AD antes e após degradação hidrolítica em H₂O, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3700 e 1620 cm⁻¹. (b) Região 1620 - 600 cm⁻¹.

Poucas são as diferenças visíveis entre os tipos de ensaio nos espectros das amostras de PET sem tratamento, sendo as mais notáveis após 180 dias, em modo estático a 60 °C. Comparando os espectros ao longo do tempo de ensaio, é também para as amostras a 60 °C que surgem discretas bandas na região atribuída à ν (O-H). A Figura 31 traz os espectros das amostras E12.E60, onde pode-se notar que, aos 180 dias de ensaio, há o surgimento de uma banda ruidosa, na região atribuída à ligação O-H (entre 3800 e 3000 cm⁻¹) e o alargamento dos picos entre 1160 e 915 cm⁻¹. Tais alterações podem estar relacionadas com a adesão dos sais da solução SOW, que não foram totalmente removidos, mesmo após várias lavagens com água ultra pura.

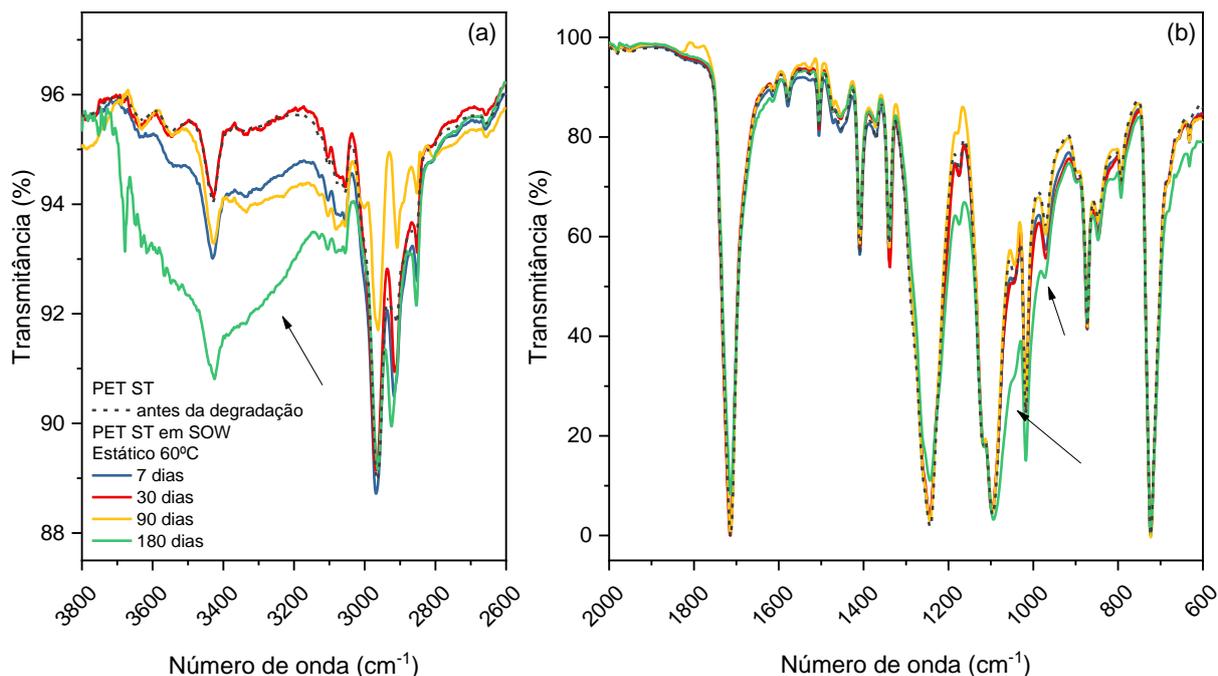


Figura 31. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de PET sem tratamento antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 60 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm^{-1} . (b) Região 2000 - 600 cm^{-1} .

Entre os tipos de ensaios de Degradação Hidrolítica, não são percebidas diferenças relevantes nos espectros de PET tratados, seja com AA, AD ou O_2 . As diferenças em comum para os três tratamentos, após os ensaios, são a diminuição da intensidade da banda característica da ligação O-H e o desaparecimento do ombro no pico atribuído à carbonila (1820 cm^{-1} - 1620 cm^{-1}), ambos adquiridos após as fotólises.

Ao serem comparados os espectros com relação aos dias de ensaio, como era esperado, as maiores diferenças são encontradas após 180 dias de contato das amostras com a SOW. A seguir, as Figuras 32 a 34 apresentam os espectros das amostras E22.A25, E32.E60 e E42.E25, respectivamente.

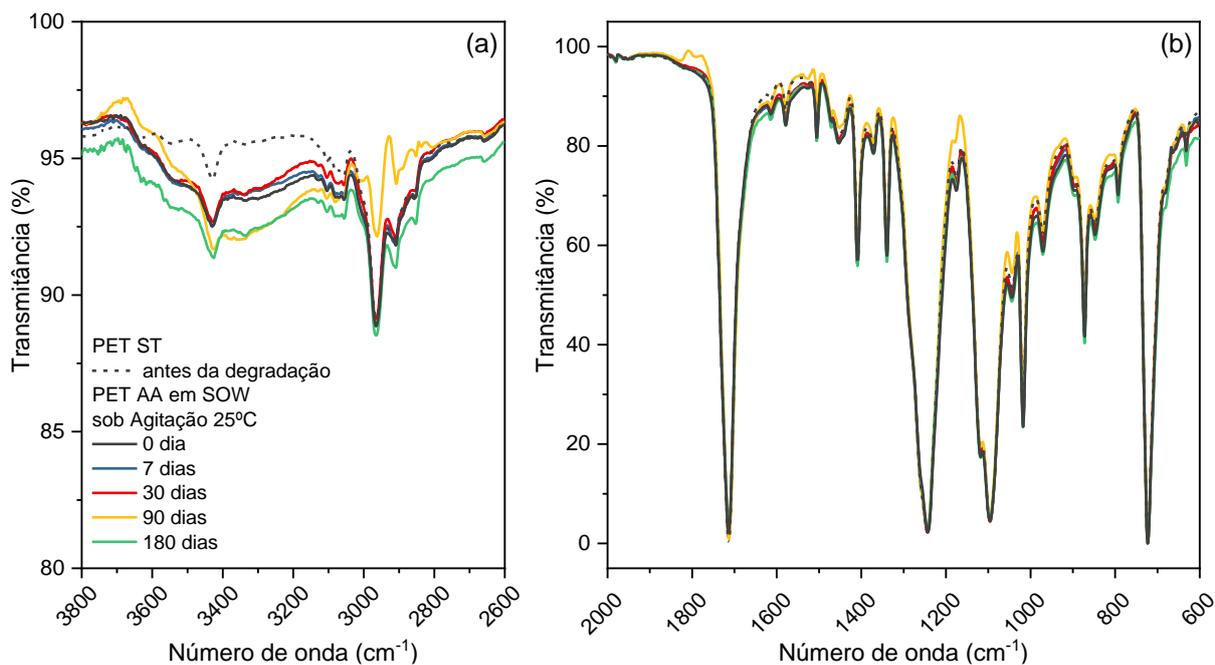


Figura 32. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de *PET + UV AA 30 min* antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, sob agitação, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm⁻¹. (b) Região 2000 - 600 cm⁻¹.

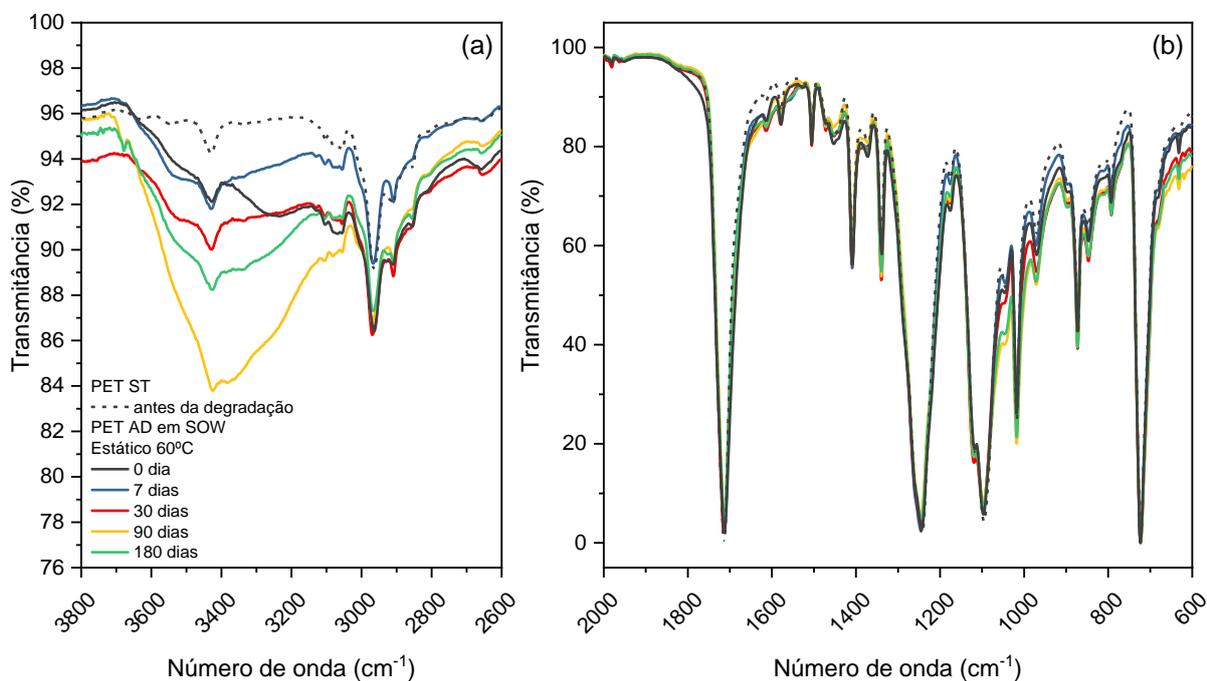


Figura 33. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de *PET + UV AD 60 min* antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 60 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm⁻¹. (b) Região 2000 - 600 cm⁻¹.

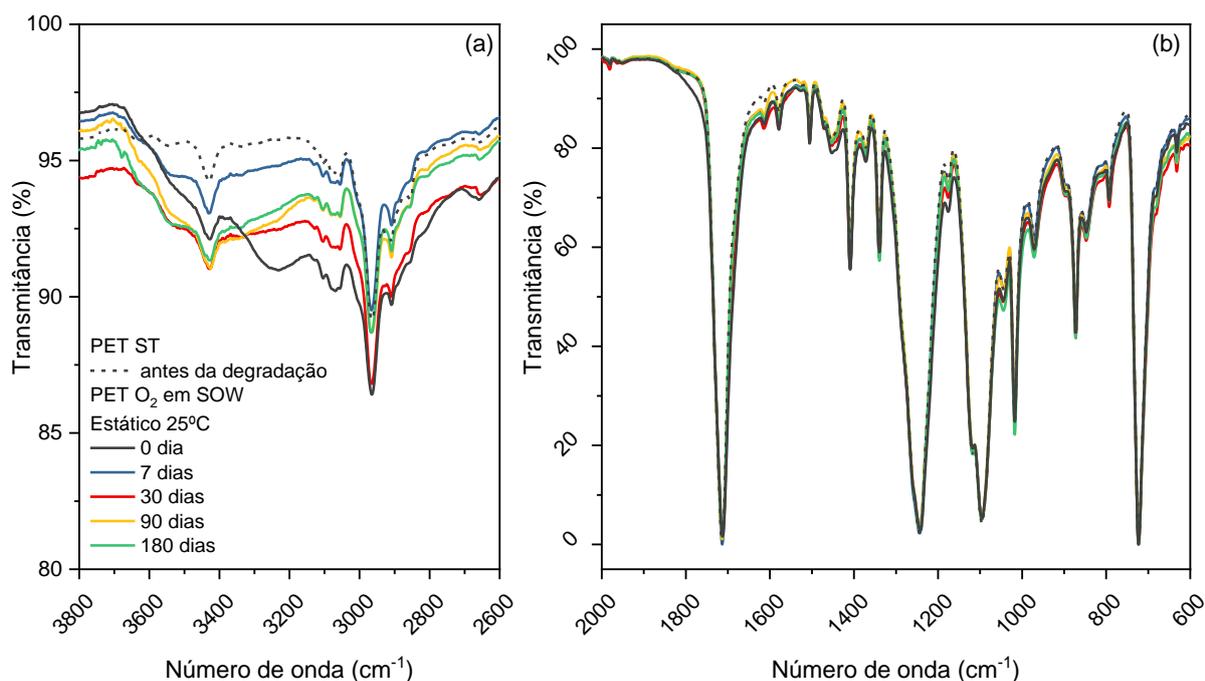


Figura 34. Espectros de FTIR-ATR para as amostras de *PET + UV O₂ 120 min* antes e após degradação hidrolítica em meio SOW, em ensaio estático, à 25 °C. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3800 e 2600 cm^{-1} . (b) Região 2000 - 600 cm^{-1} .

A grande quantidade de espectros de FTIR-ATR adquiridos, com as diversas variáveis empregadas nos ensaios de Degradação Hidrolítica, dificultam o entendimento das reais diferenças entre as amostras do estudo. Para tentar elucidar as diferenças, ou semelhanças, que possam ter passado despercebidas com a mera inspeção visual dos espectros, utilizou-se o método da distância euclidiana. Através deste, a distância entre o espectro da amostra de referência (polímeros antes do ensaio de Degradação Hidrolítica) e o espectro da amostra avaliada (polímeros pós-ensaio) são comparados ponto a ponto, e o cumulativo das diferenças ao longo de toda a faixa espectral analisada representa o quão diferente o espectro da amostra avaliada é diferente do espectro da amostra de referência^{325,326}. A distância euclidiana é definida por

$$DE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - R_i)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

sendo DE é a distância euclidiana, n é o número de pontos de dados (*data points*) obtidos no espectro, A_i é o valor de intensidade de transmissão da amostra

avaliada no número de onda i , e R_i é o valor de intensidade de transmissão da amostra referência no número de onda i .

Para tal análise qualitativa, a média dos espectros tiveram suas distâncias avaliadas após normalização de mínimo e máximo, com valores entre 0 e 1. Essa normalização é definida por

$$x_{norm} = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad \text{Eq. 3}$$

sendo x_{norm} é o valor normalizado de transmissão para cada ponto de número de onda, x é o valor do espectro original para a transmissão, x_{min} é o valor mínimo de transmissão em todo o espectro e x_{max} é o maior valor de transmissão em todo o espectro avaliado.

A fim de remover os efeitos relacionados à espessura dos filmes, os espectros das amostras tratadas foram escalonados em função das amostras referência. Assim, somente as diferenças oriundas das bandas de transmissão relacionadas aos grupos funcionais presentes nos polímeros são consideradas para o cálculo das distâncias euclidianas. Assume-se que a transmitância entre 3900 e 4000 cm^{-1} é função somente da espessura da amostra, e calcula-se a média da diferença de transmitância entre referência e amostra nessa região, usando esse valor como multiplicador para escalonar o valor da amostra. Este multiplicador é definido por

$$X_{fator\ de\ escala\ da\ amostra} = \frac{\sum_{i=3900}^{4000} (T_{Ref} - T_{amostra})}{4000 - 3900} \quad \text{Eq. 4}$$

sendo X é o multiplicador de escalonamento dos espectros, T_{Ref} é a transmitância da referência no número de onda i e $T_{amostra}$ é a transmitância da amostra no número de onda i .

Os espectros são, então, corrigidos por

$$T_{esc} = T_{amostra} \times X_{fator\ de\ escala\ da\ amostra} \quad \text{Eq. 5}$$

Confirmando o que foi encontrado pela análise visual dos espectros de FTIR-ATR, as maiores diferenças entre eles, para as amostras de PSU sem tratamento, ocorrem em meio SOW, no ensaio de Degradação Hidrolítica realizado de forma estática, à 60 °C (Figura 35, coluna da direita, embaixo). Há variação entre os espectros dos filmes tratados com AA e AD em todos os ensaios, mas, as maiores distâncias encontradas, ou seja, as maiores diferenças entre eles também ocorrem nos ensaios em SOW, sob agitação à 25 °C e de modo estático, à 60 °C. Infelizmente, as amostras de PSU após 180 dias de ensaio, em meio SOW, não puderam ser analisadas por FTIR-ATR, mas, observando o comportamento das demais amostras, supõe-se que seriam elas as com a maior diferença entre as amostras antes do ensaio e, conseqüentemente, as amostras com maior grau de degradação hidrolítica.

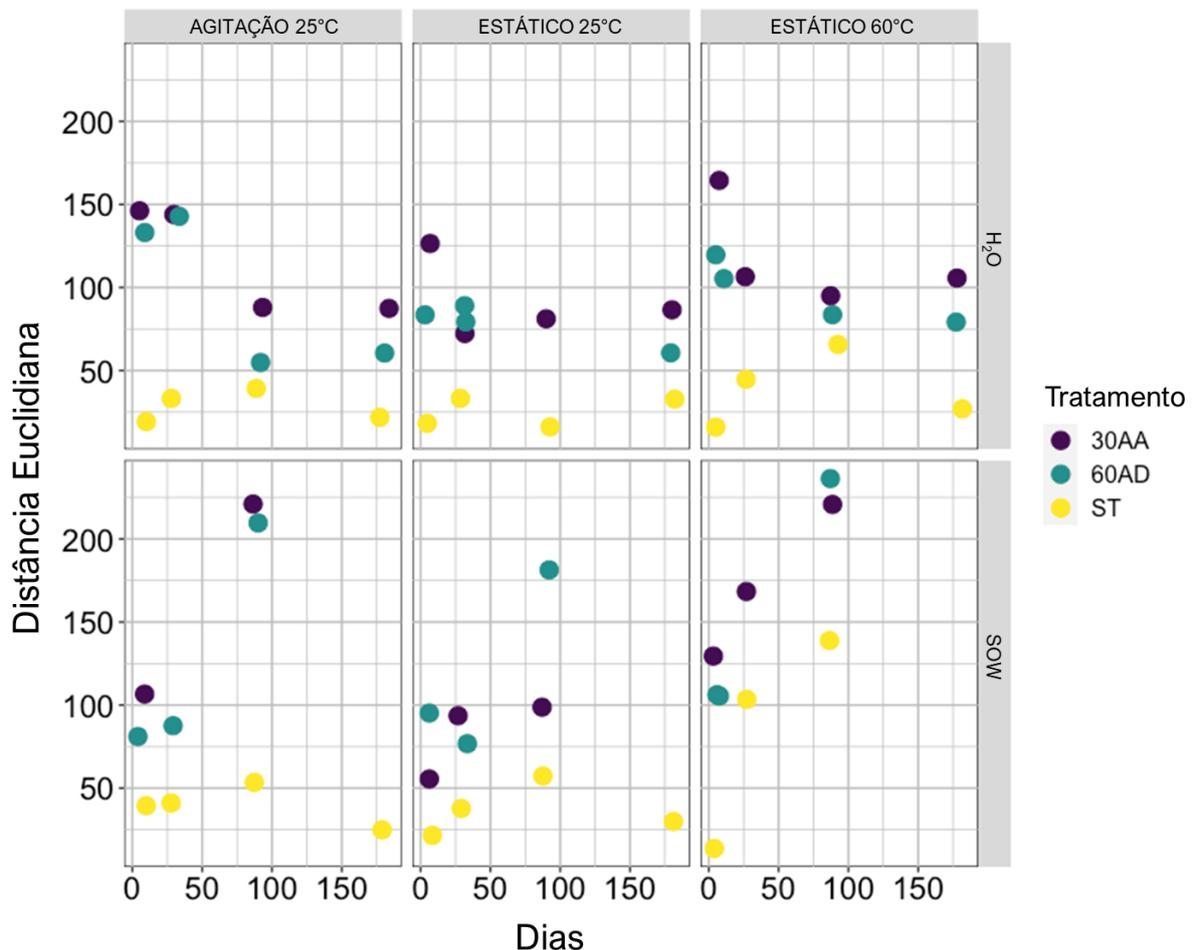


Figura 35. Distâncias euclidianas com relação aos espectros de FTIR-ATR das amostras de PSU após ensaio de Degradação Hidrolítica.

Os gráficos de distância euclidiana para as amostras de PET (Figura 36) também confirmam a análise visual dos espectros de FTIR-ATR, mostrando que há pouca diferença após os ensaios para os filmes sem tratamento. A exceção ficou para a amostra E12.E60, provavelmente apresentando uma maior distância em função da deposição de sais em sua superfície, provindos da SOW, como visto na Figura 31. Há uma tendência das distâncias, especialmente quando o ensaio se deu em água ultra pura, mostrando que as amostras irradiadas por 180 minutos na presença de gás oxigênio possuem maiores alterações em seus espectros. Tal resultado é condizente com o maior grau de degradação hidrolítica que ocorre após a oxidação de polímeros^{281,283}.

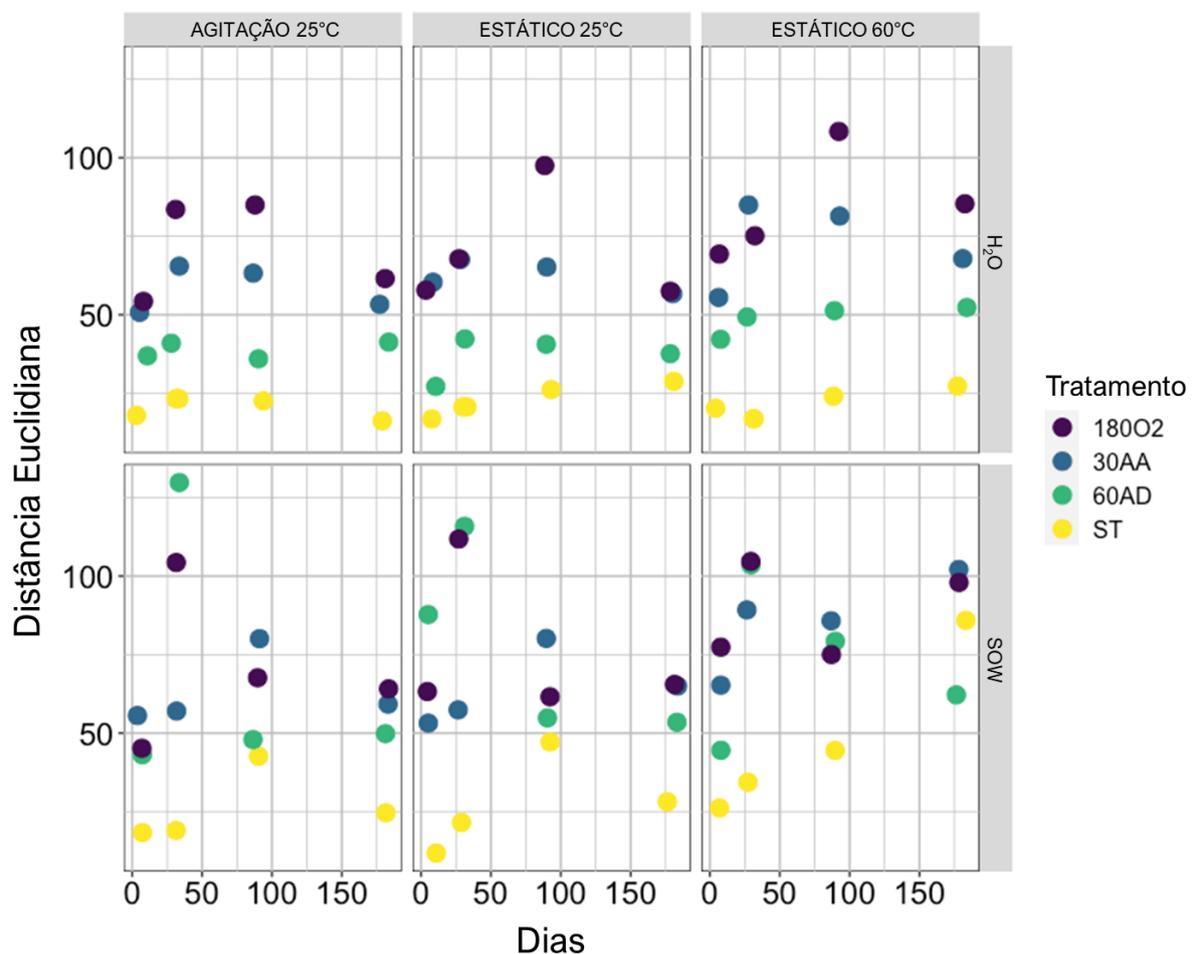


Figura 36. Distâncias euclidianas com relação aos espectros de FTIR-ATR das amostras de PET após ensaio de Degradação Hidrolítica.

As amostras de PSU antes e após o ensaio de Degradação Hidrolítica foram analisadas por SEC e os dados foram dispostos em gráficos, encontrados na Figura 37. Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento com relação ao Mn: há seu decréscimo até o 30º dia de ensaio e, após, ocorre uma certa estabilização (dentro dos desvios padrão). Para as amostras sem tratamento, o Mw se mantém praticamente constante nos primeiros 30 dias de ensaio e, após, para as amostras sob agitação, ocorre sua elevação. Tal tendência, associada com o aumento de PDI para estas amostras, mostram que pode estar ocorrendo a quebra da cadeia polimérica, ou seja, sua degradação. O mesmo padrão de queda no Mn e Mw e aumento no PDI ocorre também para as amostras tratadas, especialmente após ensaios sob agitação e 25 °C e em modo estático à 60 °C. Percebe-se uma leve tendência de o polímero tratado com AD sofrer mais alterações em suas propriedades que as amostras tratadas com AA. Tais dados, somados aos espectros de FTIR-ATR, sugerem que há influência dos tratamentos no início da degradação hidrolítica dos filmes de polisulfona. Além disso, com os dados obtidos até então, é possível observar que, dentro do período de 30 dias de ensaio é onde ocorrem as maiores alterações nas amostras, que seguem uma tendência à estabilização pelos próximos 150 dias. Neste período até o 180º dia, a leve diminuição do PDI e aumento do Mw podem indicar a reticulação das amostras, comportamento esperado, quando polímeros estão em meio aquoso³²⁷⁻³²⁹.

Não foi possível realizar as análises termogravimétricas das amostras do ensaio de Degradação Hidrolítica. Futuras análises poderão ser realizadas, a fim de estudar o comportamento dos polímeros após o contato prolongado com água e com SOW, com relação à estabilidade térmica e grau de cristalinidade.

Para compreender quais os subprodutos de degradação de PSU e PET são formados em meio aquoso, análises de LDI-MS serão futuramente realizadas.

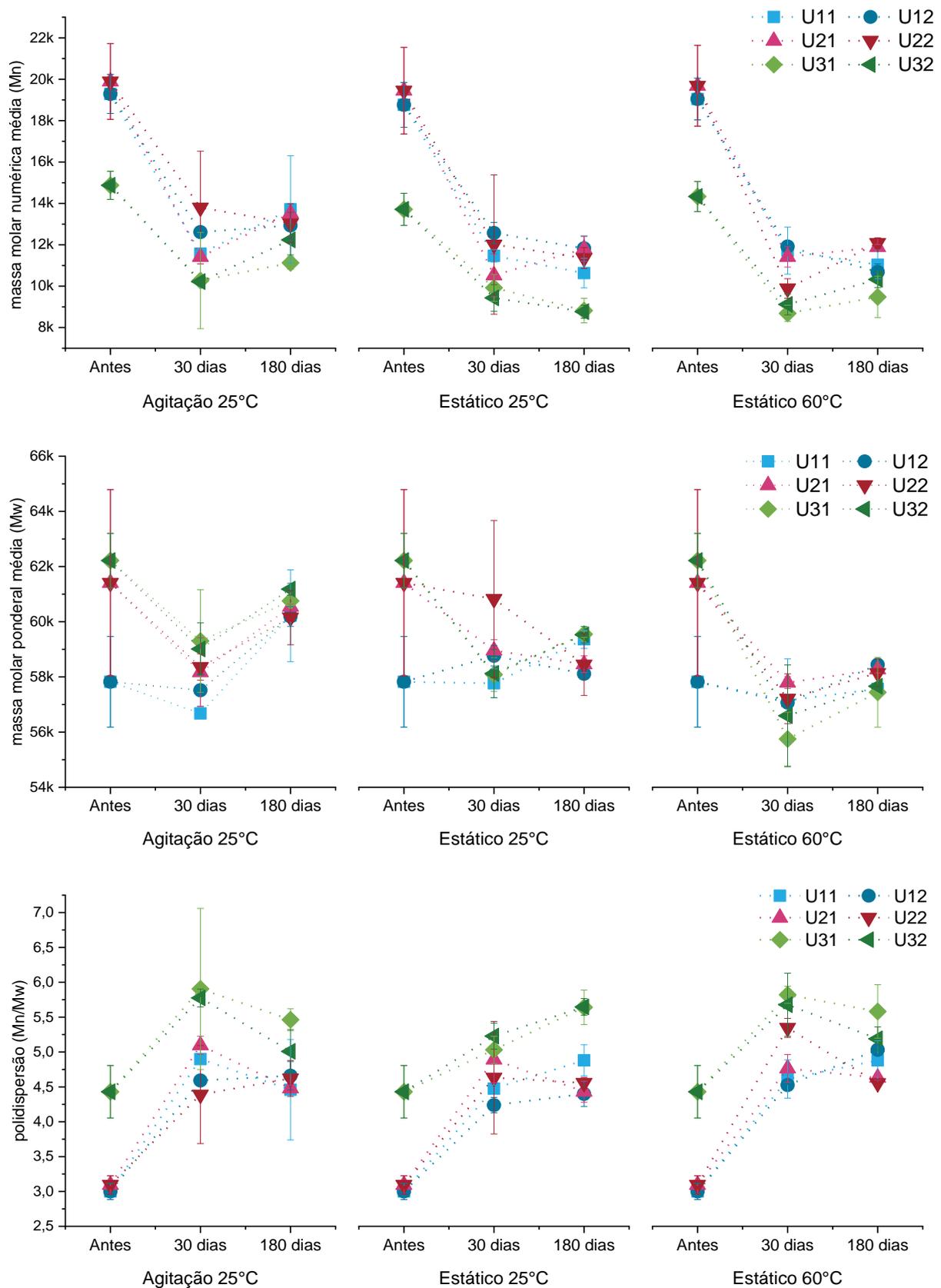


Figura 37. Gráficos de Mn, Mw e PDI para as amostras de PSU, antes e após 30 e 180 dias de ensaio de Degradação Hidrolítica, nas diferentes condições estudadas.

6. METODOLOGIA – PARTE 2

6.1. MATERIAIS E PREPARO DOS SCAFFOLDS DE PCL

Os *scaffolds* de PCL utilizados para os ensaios de degradação hidrolítica foram preparados pela técnica HIPE-ROP. Todo o processo de síntese de PCL e preparo dos *scaffolds* foram realizados no Departamento de Tecnologia Têxtil do Indian Institute of Technology Delhi, em Nova Deli, Índia, seguindo o procedimento reportado por Yadav *et al*¹⁵⁴.

O monômero ϵ -Caprolactona (CL, 99%) foi obtido da Thermo Fisher Scientific, India. Pluronic F127 ($-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_{100}\text{-[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{O]}_{70}\text{-[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_{100}$), Span 80 (monooleato de sorbitan), octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), (92.5-100%), hexadecano e poli (ϵ -caprolactona) (PCL, $M_n = 80,000$ g/mol, informado pelo fornecedor) foram adquiridos da Sigma Aldrich, Índia. O monômero bis(ϵ -caprolacton-4-il) (BCY), utilizado para a reação de reticulação das cadeias poliméricas, foi sintetizado em laboratório, seguindo processo anteriormente reportado¹⁵⁸. Para sua síntese foi utilizado o precursor 4,4'-bisciclohexanona (>98%), fornecido por TCI Chemicals Pvt. Ltd., India. Todos os reagentes e solventes foram utilizados como recebidos.

A HIPE-ROP inicia com a mistura de hexadecano, monômero (CL), reticulador (BCY), emulsificante (Pluronic F127) e catalisador ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Esta solução é então levada à 120 °C durante 8 horas. Os produtos resultantes são extraídos em Soxhlet com n-hexano e metanol, seguidos de secagem a vácuo a 40 °C. Os *scaffolds* obtidos foram armazenados sob vácuo em temperatura ambiente para os futuros ensaios e caracterizações. O esquema da reação de polimerização por abertura de anel (ROP) do CL, catalisada por $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a 120 °C, e da reticulação *in situ* com BCY é mostrada na Figura 38.

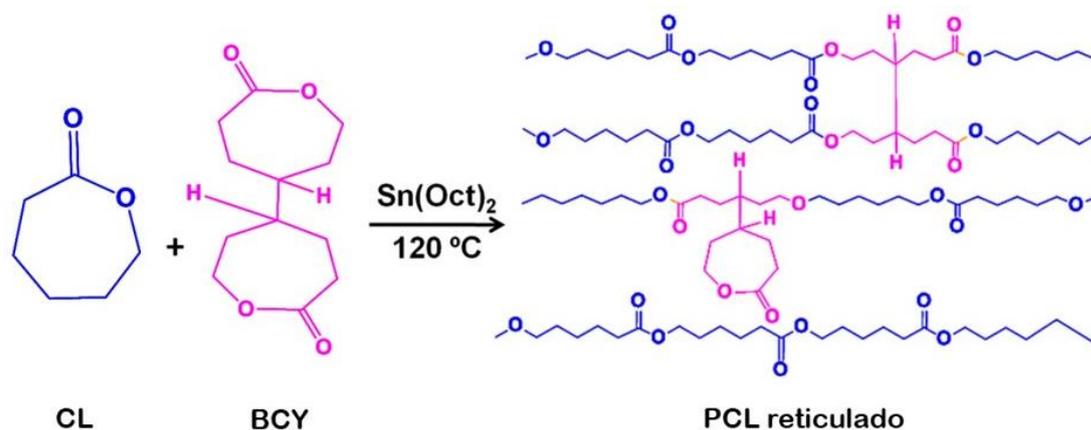


Figura 38. Esquema da reação de polimerização por abertura de anel do monômero de CL e reticulação *in situ* com adição de BCY. Adaptada de Pal *et al.*¹⁰¹

Diversos *scaffolds* HIPE-ROP foram produzidos ao variar-se a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ_2), também chamada de fase interna, modificando também a densidade teórica de reticulação (D_x). Para isso foram utilizadas diferentes quantidades de hexadecano ou BCY na emulsão, conforme descrito na Tabela 8. Os valores de D_x foram calculados utilizando a equação abaixo (Eq. 6), onde a e b são as frações molares de BCY e CL, respectivamente.

Scaffolds de PCL comercial foram preparados como controle padrão, usando uma solução 10% (m/V) de PCL em tolueno, e após 20% (m/V) de Span 80. Adicionou-se lentamente à essa mistura uma solução aquosa 1% (m/V) de cloreto de cálcio, sob agitação constante. A fração volumétrica da fase dispersante e dispersa foi mantida em 0,26/0,74. O produto obtido foi liofilizado e lavado em água deionizada e metanol. Os *scaffolds* de PCL comercial foram denominados PCL-01 e, assim como os outros *scaffolds*, estes foram secos e armazenados sob vácuo em temperatura ambiente.

$$D_x = \left[\frac{2a}{(2a+b)} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Tabela 8. Formulações HIPE para a síntese dos *scaffolds* de PCL reticulados

Nome da Amostra	CL (g)	D_x (%)	BCY (g)	Sn(Oct) ₂ (g)	ϕ_2
PCL-11	1,1	10	0,12	0,041	0,74
PCL-12	1,1	10	0,12	0,041	0,80
PCL-13	1,1	10	0,12	0,041	0,85
PCL-21	1,1	20	0,27	0,045	0,74
PCL-22	1,1	20	0,27	0,045	0,80
PCL-23	1,1	20	0,27	0,045	0,85
PCL-31	1,1	30	0,47	0,049	0,74
PCL-32	1,1	30	0,47	0,049	0,80
PCL-33	1,1	30	0,47	0,049	0,85

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SCAFFOLDS

As técnicas utilizadas para a caracterização dos *scaffolds* foram:

- Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de Emissão de Campo (FE-MEV – Field Emission-Scanning Electron Microscopy): A morfologia de superfície dos *scaffolds* de PCL foram estudadas por FE-MEV de ultra alta resolução Hitachi S-4800 após a deposição de uma mistura de ouro e paládio realizada no Cressington 208 HR por 10 segundos.

- DSC: As propriedades térmicas dos *scaffolds* de PCL comercial e reticulados foram avaliadas utilizando o DSC Q2000, da TA Instruments, disponível no Departamento de Tecnologia Têxtil, Indian Institute of Technology Delhi. Aproximadamente 5 mg de amostra foram submetidas a ciclos de temperatura numa taxa de 10 °C/min, sendo o primeiro ciclo de aquecimento de 30 a 100 °C, resfriamento até -60 °C e um novo aquecimento até 100 °C. As informações de T_m e ΔH_f foram retiradas do segundo ciclo de aquecimento.

- FTIR-ATR: As amostras foram avaliadas utilizando o equipamento e parâmetros definidos em 4.2.

6.3 DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

Aproximadamente 10 mg de *scaffolds* de PCL e 2mL de água grau de pureza LC-MS (Merck, Suécia) foram colocados em frascos de vidro com capacidade de 20mL. Os frascos foram selados com tampas de alumínio contendo septo de butil/PTFE. O tempo de estudo foi de 7, 21 e 70 dias, em fornos termostatizados à 37 °C e 60 °C. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas e, após o período de cada ensaio, foram retiradas do meio líquido, secas sob vácuo e em temperatura ambiente, e armazenadas em dessecadores. O meio líquido foi armazenado congelado até posteriores análises.

6.3.1 Análises Após Ensaio de Degradação Hidrolítica

- Gravimetria: assim como descrito em 4.5.
- FTIR-ATR e MEV: conforme descrito em 4.2.
- MALDI-MS e LDI-MS: Após os ensaios nos diferentes períodos de dias e temperaturas, o meio líquido resultante foi analisado utilizando Ultraflex L, da Bruker, descrito no item 3.1.6. O meio líquido foi filtrado em filtros de PTFE (13mm x 0,45 µm) para remover qualquer particulado que pudesse afetar as análises. Para LDI-MS, 1µL da amostra foi gotejada na placa alvo por três vezes, deixando-a secar entre cada uma das aplicações. Para as análises de MALDI-MS, a amostra foi misturada numa proporção 10:1:1 com solução de 10 g.L⁻¹ de DHB (matriz) em tetrahidrofurano (THF) e com solução 10g.L⁻¹ de NaI (iodeto de sódio, agente cationizante), também em THF. A matriz e o agente cationizante foram adquiridos da Sigma Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Alemanha) e o THF foi obtido da Fischer Scientific (Reino Unido). Os espectros obtidos para cada amostra são o acumulado de 27 espectros com 1000 tiros de laser em 9 pontos diferentes.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 2

7.1 SCAFFOLDS DE PCL

As propriedades térmicas dos *scaffolds* antes do ensaio de degradação hidrolítica foram estudadas por DSC. A temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_f^0) foram determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento. A cristalinidade relativa dos *scaffolds* de PCL foi calculada utilizando a Equação 7, onde a entalpia de fusão ΔH_f^0 de uma amostra 100% cristalina de PCL é de 136 J/g³³⁰. Os resultados obtidos e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades térmicas dos *scaffolds* de PCL reticulados e de PCL comercial.

Amostra	Temperatura de Fusão T_m (°C)*	ΔH_f (J/g)*	Cristalinidade (%)*	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)
PCL-01	55,8	51,8	38,1	-	-
PCL-11	35,1	21,5	15,8	0,45 ± 0,01	60,5 ± 1,2
PCL-12	38,1	17,2	12,6	0,33 ± 0,03	71,4 ± 3,7
PCL-13	33,6	7,7	5,7	0,29 ± 0,02	74,7 ± 2,5
PCL-21	34,2	19,3	14,2	0,46 ± 0,04	60,1 ± 5,0
PCL-22	33,7	14,9	11,0	0,42 ± 0,02	63,3 ± 2,5
PCL-23	34,2	13,3	9,8	0,30 ± 0,02	73,5 ± 2,5
PCL-31	33,6	17,9	13,2	0,66 ± 0,01	42,2 ± 1,2
PCL-32	32,7	16,2	11,9	0,46 ± 0,03	60,0 ± 3,7
PCL-33	31,6	13,6	10,0	0,37 ± 0,02	67,6 ± 2,3

* Valores determinados a partir segundo ciclo de aquecimento da análise de DSC

A densidade (ρ_2) dos *scaffolds* foi determinada pela relação entre a massa e volume de amostras de tamanho idênticos. A porosidade foi então calculada utilizando a Equação 7, considerando a densidade do PCL puro como $\rho_1 = 1,145$ g/cm³. Os valores obtidos variaram entre 42 e 74%: quanto maior a ϕ_2 , mais porosa a amostra, mas a porosidade também decai levemente com o aumento de D_x ¹⁵⁴. Os

valores da densidade e porosidade dos *scaffolds* reticulados de PCL estão apresentados na Tabela 9. Não foi possível determinar os mesmos parâmetros para as amostras de PCL comercial devido à dificuldade de se obter amostras de tamanho e forma idênticos, mas, baseado no conteúdo da fase dispersa, estima-se que a porosidade destas amostras seja de ~74%.

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Os dados mostram a diferença entre a amostra determinada como padrão, de PCL comercial (PCL-01), e as amostras reticuladas. O grau de cristalinidade é similar em todas as amostras, entretanto, há um leve decréscimo do valor percentual da cristalinidade em função do aumento da fase dispersa (ϕ_2) durante a preparação dos *scaffolds*. Quanto maior a quantidade de fase dispersa adicionada durante a síntese, menor a densidade e maior a porosidade dos *scaffolds*. Ao aumentar a densidade de reticulação, maior a densidade do material e menor a porosidade. Este último efeito, mesmo que perceptível, não é tão pronunciado como o efeito gerado pela ϕ_2 . A temperatura de fusão das amostras reticuladas também manteve um certo padrão, entre 32 e 38°C, bem abaixo da T_m da amostra PCL-01, de PCL comercial (~56°C).

A morfologia dos *scaffolds* foi avaliada por MEV e, através das imagens obtidas, é possível visualizar poros polidispersos interligados por orifícios. De acordo com Cameron *et al.*, essa morfologia ocorre devido à contração de filmes finos e contínuos de monômero que se encontram ao redor das gotas dispersas no método HIPE, que adquirem alta densidade durante a polimerização e resultam na estrutura interconectada³³¹. Os poros e suas estruturas de interconexão foram medidos através das imagens de microscopia eletrônica, encontrando-se na faixa de 10-50µm e 2-10 µm, respectivamente, aumentando conforme a densidade de reticulação e a fração de fase dispersa (ϕ_2) utilizada na fabricação do *scaffold*. Tal comportamento foi previamente reportado por Yadav *et al.*¹⁵⁴. A Figura 39 mostra a diferença morfológica entre o *scaffold* de PCL comercial (33a), que não foi produzido através

da técnica de Poli-HIPE, e as estruturas altamente porosas dos *scaffolds* de PCL reticulados (39b-d). Por meio delas, é possível visualizar a formação dos poros e os orifícios de interconectividade relatados anteriormente.

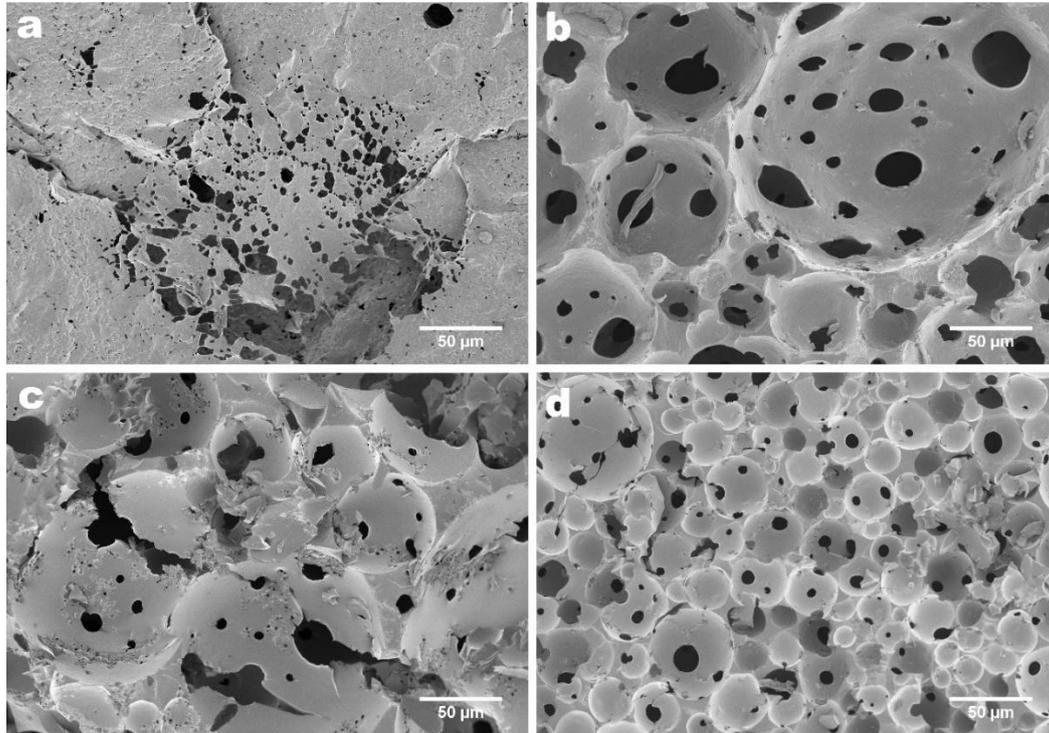


Figura 39. Microscopias eletrônicas de *scaffolds* de PCL antes do ensaio de degradação hidrolítica. (a) PCL-01, (b) PCL-13, (c) PCL-23, (d) PCL-33.

A degradação hidrolítica teve um efeito aparente na morfologia dos *scaffolds*. As alterações são encontradas após o ensaio de 21 dias em 60°C, quando os poros e furos desaparecem por completo em quase todas as amostras. Essas mudanças também são percebidas para a amostra com menor grau de reticulação (PCL-12), submetida à degradação por 70 dias a 37°C. Já a morfologia das amostras com maior grau de reticulação permanece inalterada durante o ensaio à 37°C. O *scaffold* de PCL comercial também mostra mudanças significativas após os ensaios de degradação, com sua estrutura pouco porosa sendo destruída. Estudos prévios mostram que a taxa de degradação é diminuída em função do aumento da porosidade e do tamanho dos poros do *scaffold*^{632,333}, mas tal efeito pode ser superado pelo decréscimo do grau de cristalinidade, obtido na reticulação do polímero¹⁵⁹. O grau de cristalinidade é um dos maiores fatores que contribuem para o controle da degradação polimérica³³⁴, pois, ao diminuir a cristalinidade do material

pela reticulação das cadeias poliméricas, há a facilitação da entrada de água, tornando-o mais suscetível a degradação^{159,160,335}

Como referência para o estudo, utilizou-se dos *scaffolds* denominados PCL-12, PCL-22 e PCL-32. Tais amostras possuem graus de cristalinidade equivalentes, conforme Tabela 9, mas possuem diferenças na quantidade e tamanho de poros e estruturas interconectadas. A amostra PCL-32, que possui maior grau de reticulação entre as demais, apresentando os maiores poros, foi a que menos sofreu alterações morfológicas após os ensaios de degradação, mesmo após 70 dias à 60°C (Figura 40).

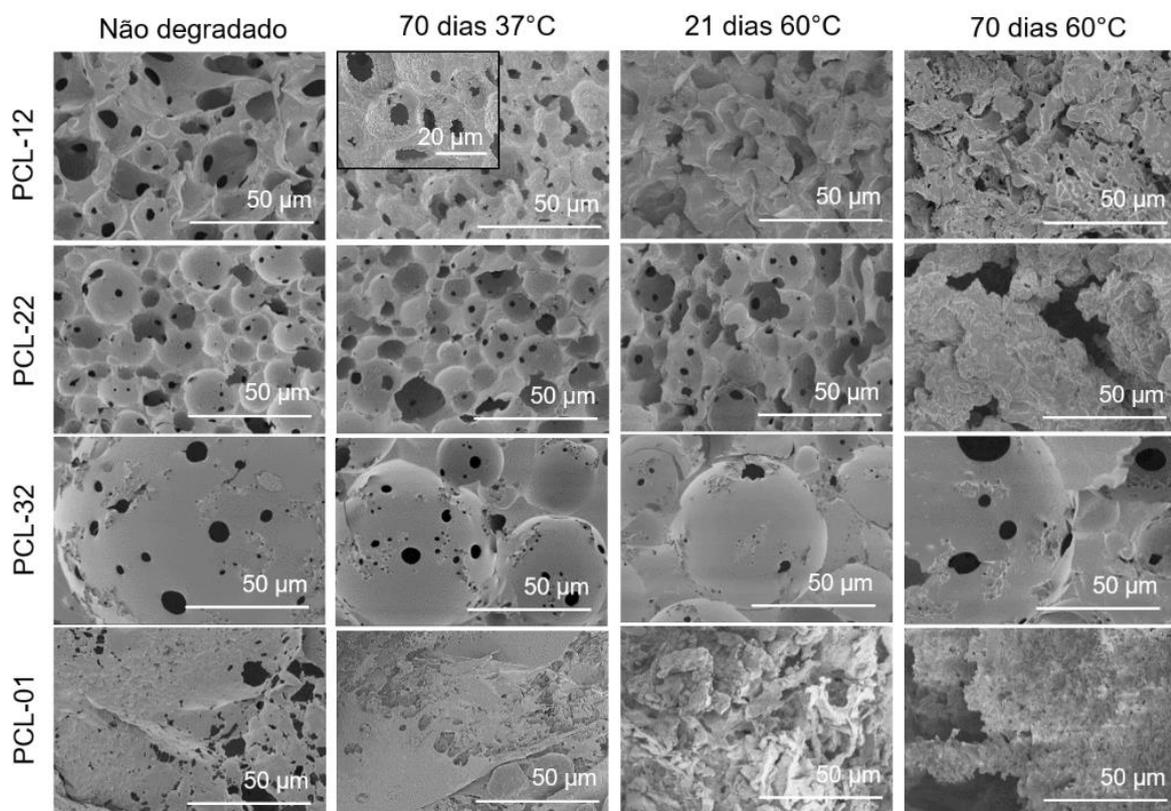


Figura 40. Microscopias eletrônicas da superfície dos *scaffolds* PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01 antes (Não degradado) e após ensaios de degradação (70 dias à 37°C, 21 dias e 70 dias à 60°C).

As amostras foram pesadas em balança analítica antes dos ensaios de degradação, a fim de se avaliar a perda de massa após o contato com a água. As amostras de PCL reticulado e degradadas por 7 dias em 37°C mostraram perdas entre 1,3% e 5,3%. Esses valores são significativos quando comparados ao trabalho

de Höglund, Hakkarainen e Albertsson, onde mostram que amostras de PCL, por 182 dias em contato com solução salina, à 37°C, obtiveram uma perda de massa de até 4,5%¹⁵⁹. Infelizmente o estudo de perda de massas foi abandonado nesse estágio, pois as amostras que permaneceram por maior número de dias e em temperatura de 60°C estavam muito fragmentadas, impossibilitando a recuperação de toda a amostra do meio líquido para pesagem.

Os espectros de FTIR-ATR não mostraram mudanças significativas nas amostras reticuladas em função de suas diferentes frações volumétricas de fase dispersa (ϕ_2). Discretas mudanças na região entre 1500 e 600 cm^{-1} são percebidas, quando se comparam as amostras em função de suas densidades teóricas de reticulação (D_x). Tais mudanças podem ser atribuídas aos diferentes graus de cristalinidade desses *scaffolds* reticulados, pois os picos nesta região são sensíveis à cristalinidade e às vibrações de grupos éster e metileno da cadeia polimérica^{136,336}. As maiores comparações podem ser feitas entre as amostras reticuladas e o *scaffold* de PCL comercial. Para uma melhor análise, escolheu-se as amostras com mesmo valor de (ϕ_2) para serem comparadas à amostra padrão PCL-01 e assim ilustrar as diferenças causadas pelas diferentes densidades de reticulação nos polímeros (Figura 41).

O PCL, por ser um polímero semicristalino, possui contribuições tanto das fases cristalinas como das fases amorfas em seus espectros de FTIR-ATR. A região entre 2950-2860 cm^{-1} corresponde as deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo CH_2 (ν C-H). O pico mais evidente dos espectros é atribuído à deformação da ligação C=O, próximo ao número de onda 1720 cm^{-1} . De acordo com Coleman e Zarian³³⁶ a banda em 1293 cm^{-1} , presente no espectro de PCL-01, pode ser atribuída às deformações das ligações de C-C e C-O da cadeia principal do polímero em sua forma cristalina. Além dessa banda, o pico próximo à 730 cm^{-1} , atribuído à deformação no plano do grupamento metileno ρ (CH_2), também é sensível a cristalinidade do material. De acordo com os valores de cristalinidade encontrados por DSC, sabe-se que PCL-01 apresenta 38% de seu total de regiões cristalinas, enquanto PCL-22, por exemplo, tem apenas 11%. Faz-se entender, portanto, a não detecção do sinal em 1293 cm^{-1} , atribuído a ν (C-H) e ν (C-O) da fase cristalina, no espectro do *scaffold* reticulado, bem como o pico em 732 cm^{-1} ser mais intenso no espectro de PCL-01 que no espectro PCL-22³³⁷. Phillipson *et al.* mostra que a banda

larga e pouco intensa em 960 cm^{-1} de uma amostra de PCL amorpho passa a ser duas outras: em 960 cm^{-1} , mais intensa e estreita; e em 940 cm^{-1} . Da mesma forma, o pico localizado na região entre 740 e 730 cm^{-1} também é sensível à cristalinidade do material, dividindo-se em dois (732 cm^{-1} e 711 cm^{-1}) na amostra não reticulada^{337,338}. Esta modificação ocorre conforme há o desenvolvimento da cristalinidade da amostra³³⁹. O mesmo comportamento é observado entre os espectros da Figura 41.

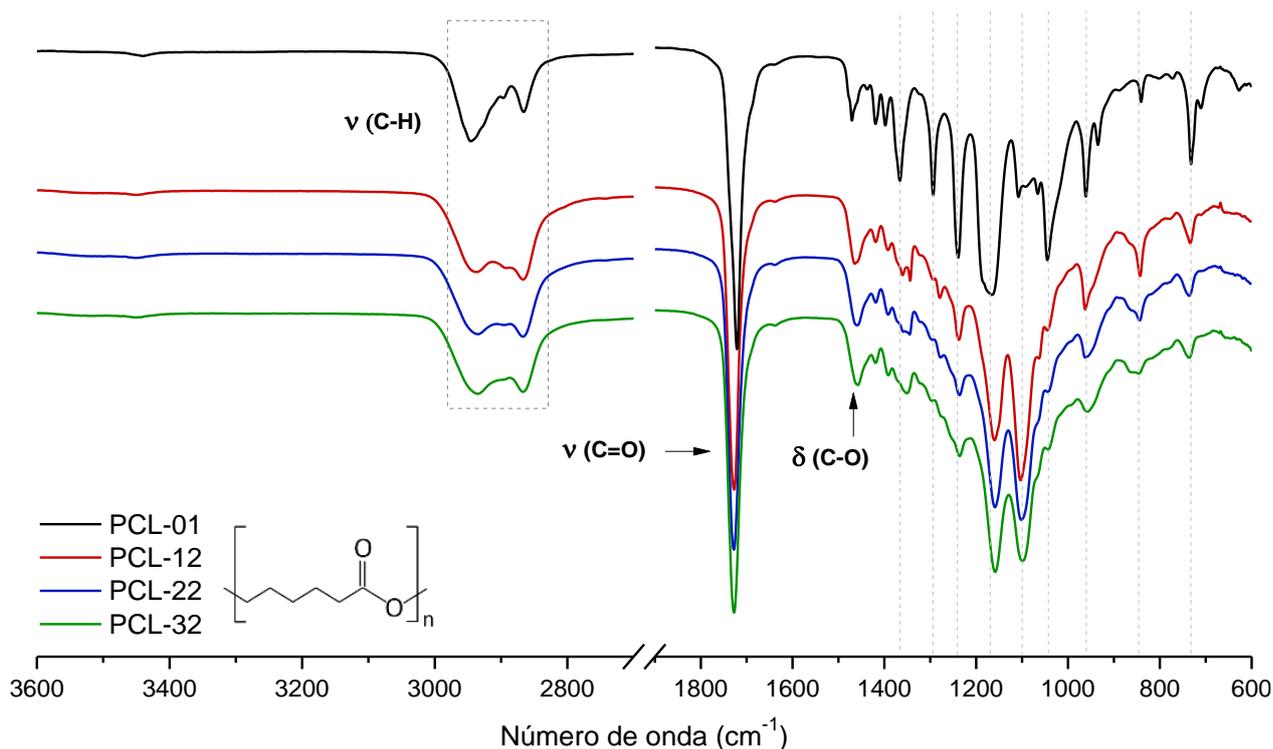


Figura 41. Espectros de FTIR-ATR dos *scaffolds* PCL-01, PCL-12, PCL-22 e PCL-32 antes do ensaio de degradação hidrolítica, com representação estrutural da molécula de PCL.

A Tabela 10 apresenta alguns dos principais picos e bandas característicos do PCL identificados nos espectros de PCL-01 e PCL-22 (para exemplificar os *scaffolds* com mesmo valor de ϕ_2), com suas devidas atribuições e respectivos números de onda^{136,280,337-345}.

Após os ensaios de degradação hidrolítica, mudanças significativas nos espectros de FTIR-ATR apenas podem ser percebidas nas amostras que

permaneceram em meio aquoso durante 70 dias e à 60°C. Da mesma forma que para a análise dos polímeros não degradados, os *scaffolds* PCL-12, PCL-22 e PCL-32, que possuem o valor médio de ϕ_2 , e o *scaffold* comercial PCL-01 foram selecionados como as amostras representativas para ilustrar as diferenças causadas pela densidade de reticulação e pela degradação hidrolítica (Figura 41). Os códigos das amostras receberam a letra D para representa-las após o ensaio.

Tabela 10. Atribuições das bandas dos espectros de FTIR-ATR de scaffold reticulado (PCL-22) e não reticulado (PCL-01)

Atribuição	PCL-01	PCL-22
	Número de onda (cm^{-1})	
v (CH ₂) _{as.}	2946	2935
v (CH ₂) _{s.}	2866	2867
v (C=O)	1721	1728
δ (C-H)	1471	1459
v (C-O) e v (C-C) fase cristalina	1293	---
v (C-O-C) _{as.}	1240	1237
v (C-O-C) _{s.}	1168	---
v (C-O) e v (C-C) fase amorfa	---	1159
v (C-O)	1108	1101
δ (C-O-C) éster	[961	963
	937	---
ρ (CH ₂)	[732	736
	711	

A amostra de PCL comercial não apresentou alterações detectáveis na região das hidroxilas e carbonilas, representada na Figura 42(a). Os espectros correspondentes às amostras de PCL reticulado apresentam variações quando comparadas antes e após o ensaio de degradação. Há o aumento da banda atribuída ao grupamento OH, localizado entre 3600 e 3200 cm^{-1} , o que pode ser indicativo da formação de hidroxilas terminais como resultado da diminuição das cadeias poliméricas causada pela degradação hidrolítica. Pode-se notar uma

discreta alteração nos picos correspondes as deformações axiais do grupo CH_2 (2935 e 2867 cm^{-1}) para as amostras de PCL-22D e PCL-32D, que pode estar atribuída às modificações na cristalinidade do material após a degradação^{339,343}. Também nos espectros dos scaffolds reticulados percebe-se o alargamento do pico atribuído à carbonila, bem como um deslocamento para um número de onda maior, sugerindo a formação de outros ácidos carboxílicos durante a degradação.

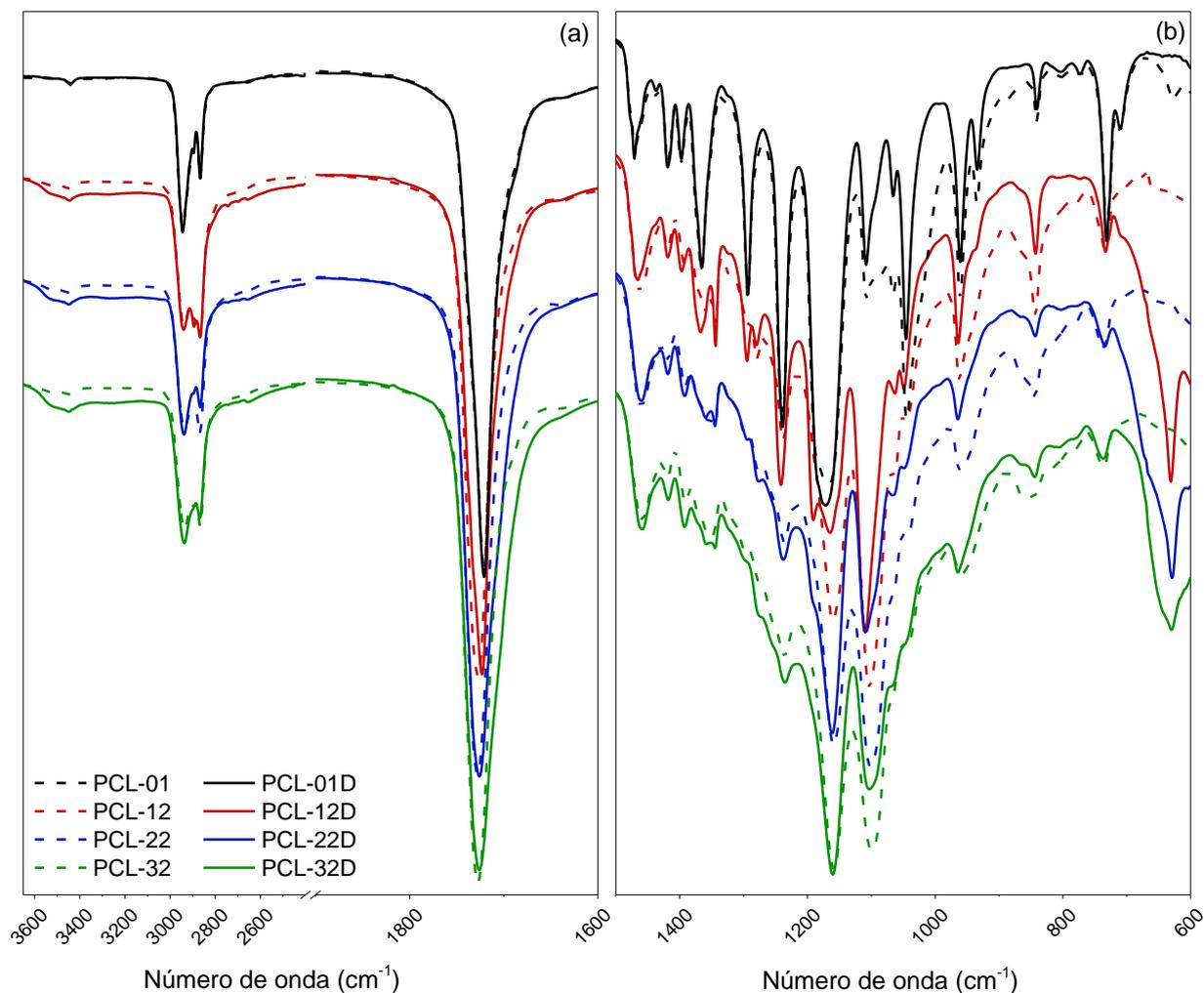


Figura 42. Espectros de FTIR-ATR das amostras PCL-01, PCL-12, PCL-22 e PCL-32, antes e após a degradação hidrolítica por 70 dias e em $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras degradadas são indicadas pela letra D após o nome. (a) Ampliação do espectro original na região entre 3600 e 1600 cm^{-1} . (b) Ampliação do espectro original na região entre 1500 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Mudanças mais significativas são encontradas na região compreendida entre 1600-600 cm^{-1} (Figura 42(b)). O pico atribuído à ν (C-O-C) *assimétrico* da amostra PCL-12D apresentou uma diminuição de intensidade, bem como a separação em dois outros picos, em 1191 e 1165 cm^{-1} , relacionados à conformação dos grupos metileno na cadeia polimérica³³⁹. Nesta mesma amostra, os picos em 964 cm^{-1} e 734 cm^{-1} foram também separados em outros dois casos, 964 e 936 cm^{-1} , e 734 e 710 cm^{-1} , indicando um aumento das regiões cristalinas, comumente observados durante a hidrólise de polímeros. Para as amostras reticuladas houve diminuição da intensidade e deslocamento para maior número de onda para o pico atribuído à ν (C-O), em torno de 1100 cm^{-1} . A alteração mais evidente se encontra na região de maior energia do espectro, com o surgimento de uma larga banda em 700-600 cm^{-1} , com intensidade máxima em 630 cm^{-1} , atribuída à deformação angular fora do plano da ligação O-H^{280,338}.

De acordo com Aminlashgari et al.¹⁵⁸, o uso de um agente cationizante nas amostras analisadas por MALDI-MS faz aumentar o número de contagens de sinais nos espectros de massas, ou seja, a intensidade dos picos. Assim, foi utilizado DHB e NaI para as primeiras análises do meio líquido, pós ensaios de degradação.

A Figura 43 mostra o espectro de massas do meio líquido da amostra PCL-22 após o ensaio de degradação por 70 dias à 60°C. Como em todas as outras amostras analisadas com o uso de matriz, o pico mais intenso é m/z 199, que pode ser atribuído ao aduto $[\text{DHB} - \text{H} + 2\text{Na}]^+$. O pico em m/z 155 pode ser atribuído tanto ao aduto $[\text{DHB} + \text{H}]^+$ quanto ao referente ao PCL, $\text{H} - [\text{CL}]_1 - \text{OH} + \text{Na}^+$, sendo o $[\text{CL}]$ a representação do monômero de caprolactona hidrolisado (114 g/mol). Já o pico em m/z 269 pode ser a sobreposição do aduto $\text{H} - [\text{CL}]_2 - \text{OH} + \text{Na}^+$ com o $[\text{2DHB} - 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}]^+$. Os outros picos assinalados na representação do espectro de massas, m/z 137 e m/z 360, podem ser associados com o $[\text{DHB} + \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}]^+$ (íon oxônio) e $\text{H} - [\text{CL}]_3 - \text{OH}$, respectivamente^{158,346,347}. Por esses resultados, concluiu-se que a análise de MALDI-MS utilizando DHB como matriz não é apropriado para determinar os produtos de degradação de baixa massa molecular do PCL, visto que os picos referentes a matriz se sobressaem e sobrepõem-se aos da amostra, conforme visto no item 2.7 deste trabalho. Os espectros de massas das outras amostras degradadas são omitidos devido à similaridade com o espectro que está sendo apresentado.

Análises de LDI-MS para os meios líquidos provenientes da degradação das amostras de PCL reticuladas com BCY e dos *scaffolds* de PCL comercial foram realizadas. A temperatura é um fator considerado determinante e de grande impacto na degradação. Para as amostras dos ensaios de 7 e 21 dias a 37°C não foram detectados produtos de degradação nos meios líquidos, mas após 70 dias das amostras em contato com a água, oligômeros de baixa massa molecular, como m/z 155 e m/z 269, foram detectados.

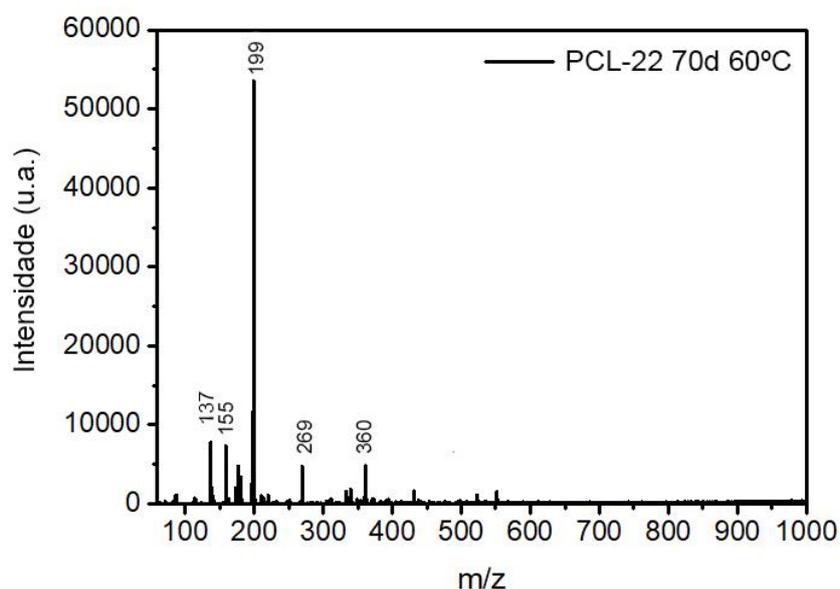


Figura 43. Espectro de massas da amostra aquosa PCL-22 após 70 dias em degradação hidrolítica, a 60° C.

As amostras mantidas a 70 °C por 7 dias apresentam picos em seus espectros que podem ser associados aos oligômeros lineares do PCL (ácido 6-hidróxi-hexanóico), de dímero a hexâmero. Os mesmos compostos também são encontrados nas amostras realizadas a 21 e 70 dias, mas com intensidades diferentes das de 7 dias. Aminlashgari *et al.*, em seu trabalho de degradação hidrolítica de fibras de PCL reticulado, encontrou por ESI-MS, além dos produtos lineares que aqui também foram identificados, oligômeros cíclicos e outros produtos relacionados ao BCY. Estes produtos são provenientes da degradação térmica

prévia que o polímero sofreu, conforme a técnica empregada na produção das amostras¹⁵⁸. No presente trabalho não foram encontrados oligômeros cíclicos por não ter ocorrido nenhuma etapa com elevadas temperaturas na fabricação dos scaffolds. Os picos correspondentes aos íons moleculares encontrados nos espectros de LDI-MS são listados na Tabela 11 e estão de acordo com o reportado na literatura¹⁵⁸. Os principais produtos de degradação aparecem como adutos de sódio, ou seja, ligados à um ou mais íons Na⁺.

Tabela 11. Atribuição dos principais picos dos produtos de degradação solúveis em água, com suas respectivas razões massa/carga, observadas por LDI-MS

	m/z	Estrutura
Produtos lineares	155	H-[CL] ₁ -OH + Na ⁺
	269	H-[CL] ₂ -OH + Na ⁺
	360	H-[CL] ₃ -OH
	383	H-[CL] ₃ -OH + Na ⁺
	497	H-[CL] ₄ -OH + Na ⁺
	611	H-[CL] ₅ -OH + Na ⁺
	725	H-[CL] ₆ -OH + Na ⁺

Espectros de LDI-MS com a indicação das *m/z* dos oligômeros que migraram das amostras de PCL-01, PCL-12, PCL-22 e PCL-32 após degradação hidrolítica por 70 dias a 60°C são apresentados na Figura 44. Comparando-se os espectros, percebe-se que os picos não diferem entre as amostras de PCL comercial e dos *scaffolds* reticulados, mas suas intensidades, sim. A diferença significativa entre a intensidade dos picos da amostra PCL-01 com as demais provavelmente é um reflexo da diferença entre os graus de cristalinidade dessas amostras e consequente maior degradação das mesmas.

O aumento em número de oligômeros lineares detectados também pode ser observado conforme os dias do ensaio de degradação, temperatura e aumento no grau de cristalinidade do material, resultado condizente com a mudança na

morfologia das amostras, conforme visto pelas imagens de MEV, bem como pelas alterações nos espectros de FTIR-ATR, que culminam aos 70 dias de ensaio, à 60°C. A Tabela 12 sintetiza em quais períodos de ensaio e em quais temperaturas cada um dos produtos lineares de degradação são detectados.

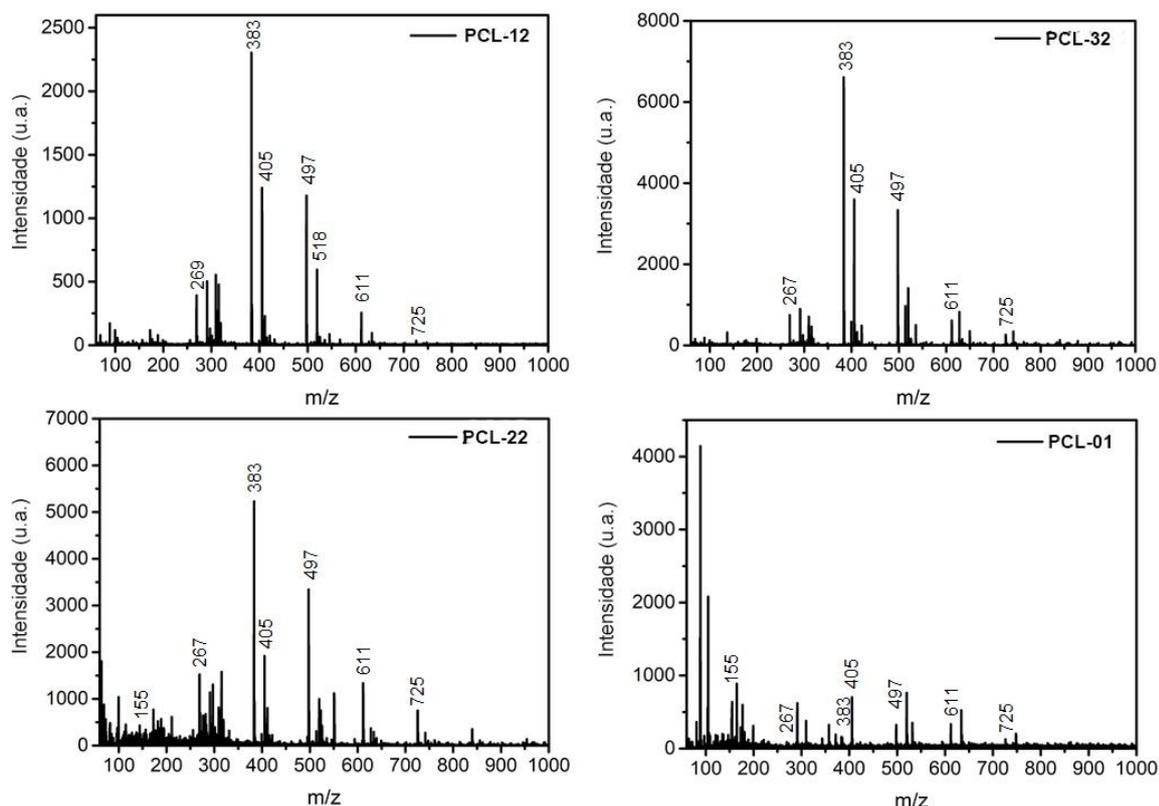


Figura 44. Espectros de LDI-MS das amostras PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01 após degradação hidrolítica durante 70 dias, a 60°C.

Amostra	PCL-12				PCL-22				PCL-32				PCL-01			
	37°C		60°C		37°C		60°C		37°C		60°C		37°C		60°C	
Íon	70 dias	7 dias	21 dias	70 dias	70 dias	7 dias	21 dias	70 dias	70 dias	7 dias	21 dias	70 dias	70 dias	7 dias	21 dias	70 dias
H-[CL] ₁ -OH + Na ⁺	155	x				x	x	x	x	x				x		
H-[CL] ₂ -OH + Na ⁺	269			x	x				x	x			x			
H-[CL] ₃ -OH + Na ⁺	383	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
H-[CL] ₄ -OH + Na ⁺	497		x	x	x					x	x	x				
H-[CL] ₅ -OH + Na ⁺	611		x	x	x					x				x	x	x
H-[CL] ₆ -OH + Na ⁺	725				x						x	x				x

Tabela 12. Visão geral dos produtos de degradação detectados por LDI-MS das amostras PCL-12, PCL-22, PCL-32 e PCL-01, após diferentes tempos de ensaio e nas temperaturas de 37°C e 60°C, onde X corresponde aos íons detectados.

A degradação de PCL em diferentes condições vem sendo reportada por diversos estudos, obtendo-se resultados favoráveis quando em condições ideais, como em solo ou compostagem³⁴⁸⁻³⁵¹. As reações puramente hidrolíticas atuam de forma lenta, principalmente devido à presença de segmentos alifáticos e hidrofóbicos entre os grupos éster nas cadeias poliméricas, além do alto grau de cristalinidade do polímero³³⁴. Portanto, para que a hidrólise ocorra, é necessário que a cadeia do polímero entre em contato com a água, acarretando na clivagem das ligações éster e produzindo moléculas contendo ácido carboxílico e grupos hidroxila terminais. Tais grupos atuam na quebra de outras ligações do polímero e, de forma auto catalítica, levam à formações de produtos de degradação solúveis em água e de baixa massa molecular³⁵². Análises que comprovem a perda de massa molecular das amostras, como SEC, não foram possíveis de serem realizadas na presente etapa do trabalho, pois os *scaffolds* reticulados não podem ser solubilizados, inviabilizando a técnica analítica. Ainda assim, o processo de degradação hidrolítica foi claramente observada por FTIR-ATR, que mostrou a formação de novos grupos terminais hidroxila e outros compostos contendo grupamentos carbonila, o que foi corroborado através das análises de LDI-MS, que revelou a geração de oligômeros lineares relacionados ao monômero ácido 6-hidróxihexanóico (m/z 155).

Muitas são as formas de aumentar a taxa de hidrólise e degradação do PCL, sendo a temperatura um fator de significativa atuação nos processos degradativos³⁵³⁻³⁵⁵. Aqui foram utilizadas as temperaturas de 37 °C, equivalente à temperatura corporal humana, e 60 °C, correspondente à temperatura de ação do micro-organismos termófilos em compostagem, acelerando as lentas reações de hidrólise inerentes ao PCL. O foco maior deste trabalho foi na utilização da temperatura mais elevada, principalmente diante dos dados reportados por Höglund *et al.*, em que amostras de PCL com 10% de densidade teórica de reticulação sofreram pouca ou nenhuma variação mesmo após 147 dias de ensaio em meio aquoso, à 37°C³⁵⁶.

A alta massa molecular geralmente atua no decréscimo da taxa de hidrólise dos polímeros, necessitando-se, então, de longos períodos para que ocorra a formação dos produtos de degradação solúveis em água. Materiais reticulados, como os utilizados, teoricamente possuem massa molecular infinitamente maior do que polímeros de cadeias lineares, atuando na direção contrária ao desejado para

uma degradação mais efetiva. O efeito negativo causado pelas reticulações na hidrólise pode ser compensado pelo menor grau de cristalinidade que esses materiais reticulados geralmente possuem, o que foi reportado como sendo um fator importante de aumento das taxas de degradação hidrolítica. Este fenômeno pode ser explicado pela maior facilidade da água em penetrar as cadeias amorfas e randomicamente orientadas do polímero, tornando os grupos éster mais acessíveis às moléculas de água e assim, promovendo as reações necessárias para a quebra das cadeias e consequente degradação^{159,160}. Observou-se, então, que os scaffolds com maior densidade de reticulação, logo com menor cristalinidade, liberaram mais produtos de degradação solúveis pós ensaios de hidrólise, especialmente naqueles mais longos e em maior temperatura.

Apesar da alta densidade de reticulação ter auxiliado a elevar a taxa de hidrólise, também teve papel na morfologia dos *scaffolds*, mantendo suas estruturas porosas íntegras por mais tempo. Estudos utilizando da reticulação como forma de controlar a degradação foram reportados na literatura. Aminlashgari *et al.* mostrou que filmes porosos de PCL, reticulados com BCY, não apresentaram alterações significativas em suas morfologias até 3 semanas de ensaio hidrolítico. Apenas após 7 semanas, à 37 °C ou à 60 °C, as amostras começaram a apresentar mudanças estruturais. Já para as amostras reticuladas *in situ* durante fiação por *electrospinning*, a morfologia foi apenas mantida após hidrólise a 37°C, perdendo rapidamente sua estrutura quando colocadas em ensaio à 60°C. A baixa estabilidade em alta temperatura foi apontada como devida ao processo incompleto de reticulação durante a fiação do PCL, confirmado posteriormente através das análises de ESI-MS, que indicou a migração do agente reticulador BCY das fibras para o meio aquoso. Tal migração não foi observada para as amostras porosas de PCL, demonstrando ter ocorrido reação completa de reticulação durante a polimerização por abertura de anel¹⁵⁸. Estes resultados estão de acordo com o presente trabalho, onde não foram identificados produtos de degradação provenientes do agente reticulador, assim como as amostras com maior grau de reticulação mantiveram sua morfologia praticamente intacta mesmo em longos tempos de hidrólise e com temperatura de 60°C. Assim, há o indicativo que as reticulações foram efetivamente formadas através da técnica de HIPE, gerando *scaffolds* porosos e completamente reticulados.

Outro estudo relacionando grau de cristalinidade e degradação foi reportado por Castilla-Cortázar et al., onde a erosão na superfície de *scaffolds* de PCL, após 26 semanas de ensaio, foram similares às observadas no presente trabalho para as amostras de valores médios e baixos de D_x . Após 59 semanas, os autores observaram uma estrutura fibrótica, sugerindo um certo grau de degradação no bulk do material em consequência da penetração do meio líquido nas amostras¹²⁵. O efeito da porosidade dos materiais também foi descrito por Höglund, Hakkarainen e Albertsson, que realizaram um estudo comparativo entre a degradação de amostras de PCL lineares homogêneas, de estruturas porosas e de redes reticuladas. As amostras porosas, aliadas à alta massa molecular do polímero utilizado, mostraram-se mais resistentes à hidrólise que as outras amostras, sendo sugerido que a maior área de superfície e paredes dos poros mais estreitas facilitam a difusão dos produtos ácido da degradação do material para a solução, suprimindo o processo de hidrólise autocatalítico¹⁵⁹. Apesar de tais resultados, as porosidades dos *scaffolds* desse trabalho não diferiram de forma significativa, portanto não é possível concluir que tenha ocorrido algum efeito dessa propriedade sobre a taxa de degradação das amostras ou se elas são responsáveis pela estabilidade morfológica observada nos *scaffolds* de maior densidade de reticulação.

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes de PSU e PET foram modificados superficialmente utilizando radiação UV na presença de gases e vapores reativos, AA, AD e O₂. A caracterização dos mesmos por meio das técnicas de WCA e FTIR-ATR indicam a inserção de grupamentos oxigenados, resultando em superfícies com características hidrofílicas, que podem apresentar pequenas alterações no *bulk* polimérico, principalmente para os filmes de PSU, conforme observado por análise de DSC e TG/DTG.

Os ensaios de Degradação em Solo indicam que as amostras modificadas de PSU e PET apresentam alterações importantes, tanto em suas superfícies quanto em seus *bulks* poliméricos, quando comparadas com as amostras sem tratamento. Essas modificações induziram a hidrólise das amostras após o período de 18 meses do estudo, levando ao início de degradação das mesmas. O surgimento de bandas atribuídas à grupos oxigenados e carboxílicos (FTIR-ATR), associado ao aumento de cristalinidade das amostras de PET e às modificações na temperatura de decomposição de grupos sulfônicos do PSU favoreceram os processos de degradação dos filmes.

Os diferentes ensaios de Degradação Hidrolítica atuam de forma diferente nos filmes poliméricos, sendo observados maiores indícios de hidrólise naqueles realizados à 60 °C, principalmente em meio salino, SOW. Nestes ensaios, destacou-se a importância das modificações superficiais, principalmente a realizada na presença de irradiação UV e vapores de ácido adípico fundido, para o início antecipado e em maior grau de degradação química dos filmes poliméricos. Análises, como XPS e NEXAFS, são necessárias para confirmar a reação de polimerização com o ácido dicarboxílico e determinar o mecanismo de modificação superficial nos filmes de PSU e PET, bem como é relevante avaliar as soluções aquosas após os ensaios de Degradação Hidrolítica, para identificar os produtos de degradação e se estes são dependentes das modificações superficiais.

Devido à alta estabilidade no meio ambiente dos polímeros estudados no presente trabalho, seus resíduos geram poluição localizada, por exemplo, em aterros sanitários. Os tratamentos superficiais combinando radiação UV com atmosfera de gases reativos resultaram em soluções amigáveis, que podem resolver

o problema de acúmulo dos resíduos poliméricos sintéticos. Estudos adicionais são necessários para confirmar as reações de polimerização, determinar os mecanismos de modificação superficial nos filmes poliméricos, bem como é relevante avaliar as soluções aquosas após os ensaios de Degradação Hidrolítica, para identificar os produtos de degradação e se estes são dependentes das modificações superficiais.

A influência da densidade de reticulação e da fração volumétrica da fase dispersa em *scaffolds* de PCL obtidos pelo método HIPE-ROP e submetidos a condições hidrolíticas foi avaliada neste trabalho. Produtos de degradação na forma de oligômeros lineares, de dímeros à hexâmeros, foram detectados utilizando a técnica de LDI-MS para todas as amostras de PCL, independente da densidade de reticulação ou da fase dispersa utilizada na fabricação dos *scaffolds*. Entretanto, a não detecção de sinais de degradação para as amostras submetidas ao ensaio por 7 dias e 21 dias à 37 °C demonstra que a temperatura é fator determinante para que ocorra a hidrólise do material. Conforme a degradação avança de 7 a 70 dias, maior é o número de oligômeros detectados. A densidade de reticulação tem um leve impacto na intensidade dos sinais encontrados por LDI-MS, pois afeta a cristalinidade dos *scaffolds*, deixando-os mais suscetíveis à degradação hidrolítica. Por outro lado, quanto mais reticulado o material, por mais tempo a morfologia dos poros e estrutura das amostras foram mantidas. As imagens de microscopia eletrônica evidenciam as diferenças na morfologia dos *scaffolds* conforme o tempo e temperatura de ensaio de degradação. Tempos de ensaio maiores se fazem necessários para avaliar a taxa de hidrólise dos *scaffolds* reticulados, bem como testes em outros meios, como simulação de fluidos corpóreos e outras soluções salinas.

Com base nos resultados gerais obtidos nos *scaffolds* de PCL obtidos pelo método HIPE-ROP e submetidos a condições hidrolíticas, é possível afirmar que apresentam características adequadas e são bons candidatos para serem usados em um futuro próximo na área de engenharia de tecidos e com potencial viabilidade comercial.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Crawford, C. B.; Quinn, B. Em *Microplastic Pollutants*, Crawford, C. B.; Quinn, B. (Edt.); Elsevier, **2017**; 1-17.
2. Gilbert, M. Em *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, Gilbert, M. (Edt.); Butterworth-Heinemann, **2017**; 1-18.
3. Feldman, D.; Polymer History. *Designed Monomers and Polymers*. **2008**, *11*, 1-15.
4. Crawford, C. B.; Quinn, B. Em *Microplastic Pollutants*, Crawford, C. B.; Quinn, B. (Edt.); Elsevier, **2017**; 19-37.
5. PlasticsEurope; *Plastics - The Facts 2022*, disponível em https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf (acesso em 17/07/2022).
6. Corcoran, P. L., et al. Em *Encyclopedia of the Anthropocene*, Dellasala, D. A.; Goldstein, M. I. (Edt.); Elsevier: Oxford, **2018**; 163-170.
7. Jambeck, J. R., et al.; Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. **2015**, *347*, 768.
8. Andrady, A. L.; Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 1596-1605.
9. de Souza Machado, A. A., et al.; Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Glob. Change Biol.* **2018**, *24*, 1405-1416.
10. Rizzi, M., et al.; Ingestion of plastic marine litter by sea turtles in southern Brazil: abundance, characteristics and potential selectivity. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *140*, 536-548.
11. Mason, S. A., et al.; Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Front Chem.* **2018**, *6*, 407-407.
12. Revel, M., et al.; Micro(nano)plastics: A threat to human health? *Current Opinion in Environmental Science & Health.* **2018**, *1*, 17-23.
13. Wallace, H., et al.; Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *European Food Safety Authority Journal.* **2016**, *14*, 1-30.
14. MMA; *Plano Nacional de Resíduos Sólidos*, disponível em <http://consultaspublicas.mma.gov.br/planares/wp-content/uploads/2020/07/Plano-Nacional-de-Res%C3%ADduos-S%C3%B3lidos-Consulta-P%C3%ABblica.pdf> (acesso em 31/01/2021).

15. Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização. Em WWF - Fundo Mundial para a Natureza. Gland, Suíça, **2019**; p 50.
16. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. Em *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions*, European Commission. Brussels, **2018**.
17. Marine Debris: Understanding, Preventing and Mitigating the Significant Adverse Impacts on Marine and Coastal Biodiversity. Em Secretariat of the Convention on Biological Diversity. Montreal, **2016**; Vol. Technical Series 83, p 78.
18. Xanthos, D.; Walker, T. R.; International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *118*, 17-26.
19. Lebreton, L.; Andrady, A.; Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*. **2019**, *5*, 6.
20. Chen, H., et al.; Biocompatible polymer materials: Role of protein–surface interactions. *Progress in Polymer Science*. **2008**, *33*, 1059-1087.
21. Weibel, D. E., et al.; Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*. **2007**, *293*, 124-132.
22. Mitchell, S. A., et al.; Orientation and confinement of cells on chemically patterned polystyrene surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2005**, *46*, 108-116.
23. Kessler, F., et al.; Wettability and cell spreading enhancement in poly(sulfone) and polyurethane surfaces by UV-assisted treatment for tissue engineering purposes. *Tissue Eng Regen Med*. **2014**, *11*, 23-31.
24. Wirsén, A., et al.; Solvent-Free Vapor-Phase Photografting of Acrylamide onto Poly(ethylene terephthalate). *Biomacromolecules*. **2005**, *6*, 2697-2702.
25. Belmonte, G. K., et al.; Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly(vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation. *Applied Surface Science*. **2016**, *382*, 93-100.
26. Pethrick, R. A.; *Polymer surface modification and characterization*. John Wiley & Sons, Ltd.: Nova York, **1993**.
27. Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H.; Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*. **2007**, *32*, 698-725.

28. Bazaka, K., et al.; Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment. *Acta Biomaterialia*. **2011**, *7*, 2015-2028.
29. Yoshida, S., et al.; Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surface and Coatings Technology*. **2013**, *233*, 99-107.
30. Bolbasov, E. N., et al.; Surface modification of poly(L-lactide) and polycaprolactone bioresorbable polymers using RF plasma discharge with sputter deposition of a hydroxyapatite target. *Materials Letters*. **2014**, *132*, 281-284.
31. Michael, F. M., et al.; Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers. **2017**.
32. Pande, N., et al. Em *Fundamental Biomaterials: Polymers*, Thomas, S.; Balakrishnan, P.; Sreekala, M. S. (Edt.); Woodhead Publishing, **2018**; 171-178.
33. Kessler, F. *Funcionalização superficial de materiais poliméricos induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos*. Dissertação, **2010**.
34. Weibel, D. E.; Polymer Surface Functionalization Using Plasma, Ultraviolet and Synchrotron Radiation. *Compos. Interfaces*. **2010**, *17*, 127-136.
35. Höglund, A., et al.; Surface Modification Changes the Degradation Process and Degradation Product Pattern of Polylactide. *Langmuir*. **2010**, *26*, 378-383.
36. Rajajeyaganthan, R., et al. Em *Brazilian Polymer Congress*, Pinto, J. C. (Edt.); Wiley-V C H Verlag GmbH: Weinheim, **2011**; 175-182.
37. Kessler, F., et al.; Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment. *Polymer International*. **2013**, *62*, 310-318.
38. Kessler, F., et al.; Biodegradation improvement of poly(3-hydroxy-butyrate) films by entomopathogenic fungi and UV-assisted surface functionalization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **2014**, *130*, 57-67.
39. Lando, G., et al.; UV-Surface Treatment of Fungal Resistant Polyether Polyurethane Film-Induced Growth of Entomopathogenic Fungi. *International Journal of Molecular Sciences*. **2017**, *18*, 1536.
40. Sipe, J. D.; Tissue Engineering and Reparative Medicine. **2002**, *961*, 1-9.
41. Tian, H. Y., et al.; Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*. **2012**, *37*, 237-280.

42. Pitt, C. G., et al.; Aliphatic polyesters. I. The degradation of poly(ϵ -caprolactone) in vivo. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 3779-3787.
43. Vert, M.; Degradable and bioresorbable polymers in surgery and in pharmacology: beliefs and facts. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* **2009**, *20*, 437-446.
44. Moore, J. A.; Carraher, C. E. *Em Modification of Polymers*, Carraher, C. E.; Moore, J. A. (Edt.); Springer US: Boston, MA, **1983**; 1-12.
45. Jasso-Gastinel, C. F., et al. *Em Modification of Polymer Properties*, Jasso-Gastinel, C. F.; Kenny, J. M. (Edt.); William Andrew Publishing, **2017**; 1-21.
46. Meister, J.; *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications.* Taylor & Francis, **2000**.
47. Romanov, A.; *Modified Polymers, Their Preparation and Properties: Main Lectures Presented at the Fourth Bratislava Conference on Polymers, Bratislava, Czechoslovakia, 1-4 July 1975.* Elsevier Science, **2013**.
48. Willbourn, A. H.; Molecular design of polymers. *Polymer.* **1976**, *17*, 965-976.
49. Korshak, V. V.; The Synthesis of Polymers by Modification Methods. *Russian Chemical Reviews.* **1980**, *49*, 1135-1148.
50. Jasso-Gastinel, C. F.; Kenny, J. M.; *Modification of Polymer Properties.* Elsevier Science, **2016**.
51. Le Digabel, F.; Avérous, L.; Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydrate Polymers.* **2006**, *66*, 537-545.
52. Fuoco, T.; Finne-Wistrand, A.; Enhancing the Properties of Poly(ϵ -caprolactone) by Simple and Effective Random Copolymerization of ϵ -Caprolactone with p-Dioxanone. *Biomacromolecules.* **2019**, *20*, 3171-3180.
53. Stanic, S., et al.; Influence of Different Types of Peroxides on the Long-Chain Branching of PP via Reactive Extrusion. **2020**, *12*, 886.
54. Plummer, C. M., et al.; The post-modification of polyolefins with emerging synthetic methods. *Polymer Chemistry.* **2020**, *11*, 6862-6872.
55. Guillet, J. E.; *Polymer photophysics and photochemistry.* Press Syndicate of the University of Cambridge, **1985**.
56. Blythe, A. R., et al.; Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion. *Polymer.* **1978**, *19*, 1273-1278.

57. Voronin, S. A., et al.; Time-resolved mass and energy spectral investigation of a pulsed polymerising plasma struck in acrylic acid. *Surface and Coatings Technology*. **2006**, *201*, 768-775.
58. Zhu, L.-P., et al.; Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes. *Applied Surface Science*. **2007**, *253*, 6052-6059.
59. Louzi, V. C.; Campos, J. S. d. C.; Corona treatment applied to synthetic polymeric monofilaments (PP, PET, and PA-6). *Surfaces and Interfaces*. **2019**, *14*, 98-107.
60. Haq, A. u., et al.; Corona Discharge-Induced Functional Surfaces of Polycarbonate and Cyclic Olefins Substrates. *Surface and Coatings Technology*. **2019**, *362*, 185-190.
61. Chan, C. M., et al.; Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*. **1996**, *24*, 1-54.
62. Gancarz, I., et al.; Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid. *Acta Polymerica*. **1999**, *50*, 317-326.
63. Chu, P. K., et al.; Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2002**, *36*, 143-206.
64. Sanchis, M. R., et al.; Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*. **2008**, *27*, 75-83.
65. Gotoh, K., et al.; Water contact angles on poly(ethylene terephthalate) film exposed to atmospheric pressure plasma. *Journal of Adhesion Science and Technology*. **2011**, *25*, 307-322.
66. Golda-Cepa, M., et al.; Multifunctional PLGA/Parylene C Coating for Implant Materials: An Integral Approach for Biointerface Optimization. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2016**, *8*, 22093-22105.
67. Vandenbossche, M.; Hegemann, D.; Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films: An overview. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **2018**, *22*, 26-38.
68. Choi, H.-S., et al.; Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. *Surface and Coatings Technology*. **2004**, *182*, 55-64.
69. Salazar Avalos, A., et al.; Superiorly plasticized PVC/PBSA blends through crotonic and acrylic acid functionalization of PVC. **2017**, *9*, 84.

70. Bhattacharya, A.; Misra, B. N.; Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science*. **2004**, *29*, 767-814.
71. Skurat, V.; Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **2003**, *208*, 27-34.
72. Wirsén, A., et al.; Solvent free vapour phase photografting of acrylamide onto poly(methyl methacrylate). *Polymer*. **2005**, *46*, 4554-4561.
73. Truica-Marasescu, F., et al.; VUV processing of polymers: Surface modification and deposition of organic thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **2007**, *265*, 31-36.
74. Kim, Y.-J., et al.; Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding. *Applied Surface Science*. **2009**, *255*, 3648-3654.
75. Zhang, Y., et al.; Polyethylene terephthalate (PET) surface modification by VUV and neutral active species in remote oxygen or hydrogen plasmas. *Plasma Processes and Polymers*. **2019**, *16*, 1800175.
76. Fujii, K., et al.; Photon stimulated ion desorption of deuterated polystyrene thin films induced by core excitation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **1998**, *88–91*, 837-842.
77. Weibel, D. E., et al.; Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin Solid Films*. **2009**, *517*, 5489-5495.
78. He, D., et al.; Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progress in Polymer Science*. **2009**, *34*, 62-98.
79. Calvert, J. G.; Pitts, J. N. J.; *Photochemistry*. John Wiley & Sons: New York, **1966**.
80. Kessler, F. *Fotofuncionalização Superficial de Polímeros: indução de biocompatibilidade e biodegradabilidade*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, **2014**.
81. Allmér, K., et al.; Surface modification of polymers. I. Vapour phase photografting with acrylic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **1988**, *26*, 2099-2111.

82. Allmér, K., et al.; Surface modification of polymers. II. Grafting with glycidyl acrylates and the reactions of the grafted surfaces with amines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **1989**, 27, 1641-1652.
83. Belmonte, G. K. *Modificação Superficial Fotoinduzida por Radiação UV, VUV e EUV de Polímeros Sintéticos e Biocompatíveis com potencial para aplicação em Biociências e Litografia EUV*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **2015**.
84. Shi, H., et al.; Surface modification of PEEK by UV irradiation for direct co-curing with carbon fibre reinforced epoxy prepregs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. **2017**, 73, 51-57.
85. Sperling, L. H.; Zurawski, D. E. Em *Modification of Polymers*, Carraher, C. E.; Moore, J. A. (Edt.); Springer US: Boston, MA, **1983**; 97-107.
86. Bhattacharya, A., et al.; *Polymer Grafting and Crosslinking*. Wiley, **2008**.
87. Casassa, E. Z., et al.; The gelation of polyvinyl alcohol with borax: A novel class participation experiment involving the preparation and properties of a "slime". *Journal of Chemical Education*. **1986**, 63, 57.
88. Hecht, H.; Srebnik, S.; Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. *Biomacromolecules*. **2016**, 17, 2160-2167.
89. Sterner, M.; Edlund, U.; High-Performance Filaments from Fractionated Alginate by Polyvalent Cross-Linking: A Theoretical and Practical Approach. *Biomacromolecules*. **2018**, 19, 3311-3330.
90. Yoshii, F. *Radiation crosslinking of polymer materials and its functional properties*; **2006**.
91. Bhowmick, A. K.; Vijayabaskar, V.; Electron beam curing of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. **2006**, 79, 402-428.
92. Tillet, G., et al.; Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in Polymer Science*. **2011**, 36, 191-217.
93. Kosar, V.; Gomzi, Z.; Crosslinking of an unsaturated polyester resin in the mould: Modelling and heat transfer studies. *Applied Mathematical Modelling*. **2010**, 34, 1586-1596.
94. Paauw, M.; Pizzi, A.; Radical crosslinking in saturated polyesters. **1991**, 43, 1585-1588.
95. Stevens, M. P.; Preparation and crosslinking of an unsaturated polyester: An organic chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*. **1967**, 44, 160.

96. Han, Y.-K., et al.; Synthesis and Characterization of Crosslinked Polymers for Biomedical Composites. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. **1988**, *25*, 847-869.
97. Albertsson, A.-C.; Eklund, M.; Short methylene segment crosslinks in degradable aliphatic polyanhydride: Network formation, characterization, and degradation. **1996**, *34*, 1395-1405.
98. Albertsson, A. C.; Palmgren, R.; Synthesis of biodegradable elastomers based on 1,5-dioxepan-2-one. *Macromolecular reports*. **1994**, *31*, 1185-1189.
99. Andronova, N., et al.; Potential tissue implants from the networks based on 1,5-dioxepan-2-one and ϵ -caprolactone. *Polymer*. **2005**, *46*, 6746-6755.
100. Shi, Z., et al.; Preparation of Robust Poly(ϵ -caprolactone) Hollow Spheres with Controlled Biodegradability. **2006**, *27*, 1265-1270.
101. Pal, J., et al.; Control on molecular weight reduction of poly(ϵ -caprolactone) during melt spinning — A way to produce high strength biodegradable fibers. *Materials Science and Engineering: C*. **2013**, *33*, 4213-4220.
102. Clendinning, R. A., et al. In *The Development of Polysulfone and Other Polyarylethers*, Dordrecht, 1986; Springer Netherlands: Dordrecht, **1986**; pp 149-158.
103. Mehdipour-Ataei, S.; Tabatabaei-Yazdi, Z. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark, H. F. (Edt.); John Wiley & Sons: New York, **2015**; 1-31.
104. Tweddle, T. A., et al.; Polysulfone ultrafiltration membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. **1983**, *22*, 320-326.
105. Parker, D., et al. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Edt.); Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
106. Yamagishi, H., et al.; Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. **1995**, *105*, 237-247.
107. Kilduff, J. E., et al.; Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter. *Desalination*. **2000**, *132*, 133-142.
108. Béquet, S., et al.; From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process. *Desalination*. **2002**, *144*, 9-14.

109. Ulbricht, M.; Riedel, M.; Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer 'tentacles': preparation, characterization and application for covalent protein binding. *Biomaterials*. **1998**, *19*, 1229-1237.
110. Shim, J. K., et al.; pH-dependent permeation through polysulfone ultrafiltration membranes prepared by ultraviolet polymerization technique. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 75-82.
111. Yamagishi, H., et al.; Evaluation of photochemically modified poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. **1995**, *105*, 249-259.
112. Lando, G. A. *Filmes de polisulfona modificados superficialmente por irradiação UV-assistida para avaliação da biodegradação por micro-organismos*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **2016**.
113. Groeninckx, G., et al.; Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. Crystallization behavior from the glassy state in a low-temperature region. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. **1974**, *12*, 303-316.
114. Demirel, B., et al.; Crystallization behavior of PET materials. **2016**, *13*, 26-35.
115. ABIPET; *11º Censo da Reciclagem de PET no Brasil*, disponível em https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/02/ABIPET_Infografico_Censo-2019.pdf (acesso em 17/07/2022).
116. Cheang, C. C., et al.; Occurrence and Composition of Microplastics in the Seabed Sediments of the Coral Communities in Proximity of a Metropolitan Area. *Int J Environ Res Public Health*. **2018**, *15*, 2270.
117. Hammer, J., et al. Em *Reviews of environmental contamination and toxicology*, (Edt.); Springer, **2012**; 1-44.
118. Schwarz, A. E., et al.; Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study. *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *143*, 92-100.
119. Zhu, Z.; Kelley, M. J.; Poly(ethylene terephthalate) surface modification by deep UV (172nm) irradiation. *Applied Surface Science*. **2004**, *236*, 416-425.
120. Pandiyaraj, K. N., et al.; Glow discharge plasma-induced immobilization of heparin and insulin on polyethylene terephthalate film surfaces enhances anti-thrombogenic properties. *Materials Science and Engineering: C*. **2009**, *29*, 796-805.

121. Ping, X., et al.; Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film. *Radiation Physics and Chemistry*. **2011**, *80*, 567-572.
122. Oya, K., et al.; Surface Characteristics of Polyethylene Terephthalate (PET) Film Exposed to Active Oxygen Species Generated via Ultraviolet (UV) Lights Irradiation in High and Low Humidity Conditions. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. **2014**, *27*, 409-414.
123. Labet, M.; Thielemans, W.; Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*. **2009**, *38*, 3484-3504.
124. Bosworth, L. A.; Downes, S.; Physicochemical characterisation of degrading polycaprolactone scaffolds. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, *95*, 2269-2276.
125. Castilla-Cortázar, I., et al.; Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly(ϵ -caprolactone) network. *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, *97*, 1241-1248.
126. Sailema-Palate, G. P., et al.; A comparative study on Poly(ϵ -caprolactone) film degradation at extreme pH values. *Polym. Degrad. Stabil.* **2016**, *130*, 118-125.
127. Herzele, S., et al.; Reinforcement of polycaprolactone with microfibrillated lignocellulose. *Industrial Crops and Products*. **2016**, *93*, 302-308.
128. Azarudeen, R. S., et al.; 3D printable Polycaprolactone-gelatin blends characterized for in vitro osteogenic potency. *Reactive and Functional Polymers*. **2020**, *146*, 104445.
129. Amass, W., et al.; A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*. **1998**, *47*, 89-144.
130. Sisson, A. L., et al.; The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures. *Polymer*. **2013**, *54*, 4333-4350.
131. Cesur, S.; Kahraman, T.; Printing properties of polycaprolactone composite films. *Progress in Organic Coatings*. **2016**, *98*, 10-13.
132. Kim, S. Y.; Application of the three-dimensionally printed biodegradable polycaprolactone (PCL) mesh in repair of orbital wall fractures. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. **2019**, *47*, 1065-1071.
133. Liu, H., et al.; Computational and experimental characterization of 3D-printed PCL structures toward the design of soft biological tissue scaffolds. *Materials & Design*. **2020**, *188*, 108488.

134. Calori, I. R., et al.; Polymer scaffolds as drug delivery systems. *European Polymer Journal*. **2020**, *129*, 109621.
135. Peña, J., et al.; Long term degradation of poly(ϵ -caprolactone) films in biologically related fluids. *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, *91*, 1424-1432.
136. Elzein, T., et al.; FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2004**, *273*, 381-387.
137. Duarte, R. M., et al.; Subcritical carbon dioxide foaming of polycaprolactone for bone tissue regeneration. *The Journal of Supercritical Fluids*. **2018**, *140*, 1-10.
138. Vahedi, P., et al.; In vivo articular cartilage regeneration through infrapatellar adipose tissue derived stem cell in nanofiber polycaprolactone scaffold. *Tissue and Cell*. **2019**, *57*, 49-56.
139. Fuoco, T., et al.; Poly(ϵ -caprolactone-co-p-dioxanone): a Degradable and Printable Copolymer for Pliable 3D Scaffolds Fabrication toward Adipose Tissue Regeneration. *Biomacromolecules*. **2020**, *21*, 188-198.
140. Chen, Q. Z., et al.; Improved Mechanical Reliability of Bone Tissue Engineering (Zirconia) Scaffolds by Electrospinning. *Journal of the American Ceramic Society*. **2006**, *89*, 1534-1539.
141. Vieira, A. C., et al.; Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. **2011**, *4*, 451-460.
142. Chang, H.-M., et al.; In vivo degradation of poly (ϵ -caprolactone) films in Gastro Intestinal (GI) tract. *Materials Today Communications*. **2017**, *11*, 18-25.
143. Skoog, S. A., et al.; Stereolithography in tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. **2014**, *25*, 845-856.
144. Ceretti, E., et al.; Multi-layered Scaffolds Production via Fused Deposition Modeling (FDM) Using an Open Source 3D Printer: Process Parameters Optimization for Dimensional Accuracy and Design Reproducibility. *Procedia CIRP*. **2017**, *65*, 13-18.
145. Soares, R. M. D., et al.; Electrospinning and electrospay of bio-based and natural polymers for biomaterials development. *Materials Science and Engineering: C*. **2018**, *92*, 969-982.
146. Raeisdasteh Hokmabad, V., et al.; Design and fabrication of porous biodegradable scaffolds: a strategy for tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. **2017**, *28*, 1797-1825.

147. Cameron, N. R.; Sherrington, D. C. Em *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion*, (Edt.); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1996**; 163-214.
148. Cameron, N. R.; High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer*. **2005**, *46*, 1439-1449.
149. Silverstein, M. S.; Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective. *Polymer*. **2014**, *55*, 304-320.
150. Zhang, T., et al.; Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond. *Macromolecules*. **2019**, *52*, 5445-5479.
151. Busby, W., et al.; Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly(ϵ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules*. **2001**, *2*, 154-164.
152. Aldemir Dikici, B.; Claeysens, F.; Basic Principles of Emulsion Templating and Its Use as an Emerging Manufacturing Method of Tissue Engineering Scaffolds. **2020**, *8*.
153. Woodruff, M. A.; Hutmacher, D. W.; The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*. **2010**, *35*, 1217-1256.
154. Yadav, A., et al.; Macroporous scaffolds of cross-linked Poly(ϵ -caprolactone) via high internal phase emulsion templating. *Polymer*. **2019**, *176*, 66-73.
155. Sharma, E., et al.; High Internal Phase Emulsion Ring-Opening Polymerization of Pentadecanolide: Strategy to Obtain Porous Scaffolds in a Single Step. **2016**, *217*, 1752-1758.
156. Athanasiou, K. A., et al.; Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials*. **1996**, *17*, 93-102.
157. Ignatius, A. A.; Claes, L. E.; In vitro biocompatibility of bioresorbable polymers: poly(L, DL-lactide) and poly(L-lactide-co-glycolide). *Biomaterials*. **1996**, *17*, 831-839.
158. Aminlashgari, N., et al.; Degradation product profiles of melt spun in situ cross-linked poly(ϵ -caprolactone) fibers. *Materials Chemistry and Physics*. **2015**, *156*, 82-88.
159. Höglund, A., et al.; Degradation Profile of Poly(ϵ -caprolactone)—the Influence of Macroscopic and Macromolecular Biomaterial Design. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. **2007**, *44*, 1041-1046.

160. Höglund, A., et al.; Controllable Degradation Product Migration from Cross-Linked Biomedical Polyester-Ethers through Predetermined Alterations in Copolymer Composition. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 2025-2032.
161. Sinha, V., et al.; Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ*. **2010**, *18*, 8-25.
162. Carpenter, E. J.; Smith, K. L.; Plastics on the Sargasso Sea Surface. **1972**, *175*, 1240-1241.
163. Colton, J. B., et al.; Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic. **1974**, *185*, 491-497.
164. Derraik, J. G. B.; The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44*, 842-852.
165. Thompson, R. C., et al.; Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **2004**, *304*, 838-838.
166. Gigault, J., et al.; Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*. **2018**, *235*, 1030-1034.
167. Eerkes-Medrano, D., et al.; Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*. **2015**, *75*, 63-82.
168. Murphy, F., et al.; Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*. **2016**, *50*, 5800-5808.
169. Eckert, E. M., et al.; Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community. *Environmental Pollution*. **2018**, *234*, 495-502.
170. Oßmann, B. E., et al.; Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Research*. **2018**, *141*, 307-316.
171. Winkler, A., et al.; Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? *Water Research*. **2019**, *166*, 115082.
172. Prata, J. C.; Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution*. **2018**, *234*, 115-126.
173. Gasperi, J., et al.; Microplastics in air: Are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science & Health*. **2018**, *1*, 1-5.
174. de Sá, L. C., et al.; Effects of microplastics on juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*): Confusion with prey, reduction of the predatory

performance and efficiency, and possible influence of developmental conditions. *Environmental Pollution*. **2015**, 196, 359-362.

175. Chen, Q., et al.; Quantitative investigation of the mechanisms of microplastics and nanoplastics toward zebrafish larvae locomotor activity. *Science of The Total Environment*. **2017**, 584-585, 1022-1031.

176. Chen, Q., et al.; Enhanced uptake of BPA in the presence of nanoplastics can lead to neurotoxic effects in adult zebrafish. *Science of The Total Environment*. **2017**, 609, 1312-1321.

177. Thompson, R. C., et al.; Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. **2009**, 364, 2153-2166.

178. Thevenon, F., et al., Plastic debris in the ocean: the characterization of marine plastics and their environmental impacts, situation analysis report. Em Programme, I. G. M. a. P., Ed. IUCN. Gland, Switzerland, **2014**; p 52.

179. The Lancet Planetary, H.; Microplastics and human health—an urgent problem. *The Lancet Planetary Health*. **2017**, 1, e254.

180. Hurley, R. R.; Nizzetto, L.; Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. **2018**, 1, 6-11.

181. Strungaru, S.-A., et al.; Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2019**, 110, 116-128.

182. Schwabl, P., et al.; Detection of Various Microplastics in Human Stool: A Prospective Case Series. *American College of Physicians*. **2019**, 171, 453-457.

183. Jenner, L. C., et al.; Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy. *Science of The Total Environment*. **2022**, 831, 154907.

184. Ragusa, A., et al.; Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*. **2021**, 146, 106274.

185. Leslie, H. A., et al.; Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*. **2022**, 163, 107199.

186. Fleury, J.-B.; Baulin, V. A.; Microplastics destabilize lipid membranes by mechanical stretching. **2021**, 118, e2104610118.

187. Eriksen, M., et al.; Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE*. **2014**, *9*, e111913.
188. Baulch, S.; Perry, C.; Evaluating the impacts of marine debris on cetaceans. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *80*, 210-221.
189. Gall, S. C.; Thompson, R. C.; The impact of debris on marine life. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *92*, 170-179.
190. Wilcox, C., et al.; Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing. **2015**, *112*, 11899-11904.
191. Wilcox, C., et al.; Using expert elicitation to estimate the impacts of plastic pollution on marine wildlife. *Marine Policy*. **2016**, *65*, 107-114.
192. Duncan, E. M., et al.; A global review of marine turtle entanglement in anthropogenic debris: a baseline for further action. *Endangered Species Research*. **2017**, *34*, 431-448.
193. Thiel, M., et al.; Impacts of Marine Plastic Pollution From Continental Coasts to Subtropical Gyres—Fish, Seabirds, and Other Vertebrates in the SE Pacific. **2018**, *5*.
194. Wilcox, C., et al.; A quantitative analysis linking sea turtle mortality and plastic debris ingestion. *Scientific Reports*. **2018**, *8*, 12536.
195. Newman, S., et al. Em *Marine Anthropogenic Litter*, Bergmann, M.; Gutow, L.; Klages, M. (Edt.); Springer International Publishing: Cham, **2015**; 367-394.
196. Fauziah, S., et al.; Plastic debris in the coastal environment: The invincible threat? Abundance of buried plastic debris on Malaysian beaches. **2015**, *33*, 812-821.
197. da Costa, J. P., et al.; (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. *Science of The Total Environment*. **2016**, *566-567*, 15-26.
198. Shahul Hamid, F., et al.; Worldwide distribution and abundance of microplastic: How dire is the situation? **2018**, *36*, 873-897.
199. Garrison, T. S.; Ellis, R.; *Essentials of Oceanography*. Cengage Learning, **2016**.
200. Eriksen, M., et al. Em *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, Takada, H.; Karapanagioti, H. K. (Edt.); Springer International Publishing: Cham, **2019**; 135-162.
201. Maes, T., et al.; Below the surface: Twenty-five years of seafloor litter monitoring in coastal seas of North West Europe (1992–2017). *Science of The Total Environment*. **2018**, *630*, 790-798.

202. Blaga, A.; *Deterioration Mechanisms in Weathering of Plastic Materials Durability of Building Materials and Components*. ASTM International: West Conshohocken, PA, **1980**.
203. Singh, B.; Sharma, N.; Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93*, 561-584.
204. Lucas, N., et al.; Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere.* **2008**, *73*, 429-442.
205. Yang, R. Em *Polymer Science and Nanotechnology*, Narain, R. (Edt.); Elsevier, **2020**; 125-148.
206. Miranda, G., et al.; Abiotic and biotic degradations of a LDPE blend in soil of South Brazil landfill. *Iranian Polymer Journal.* **2020**, *29*, 1123-1135.
207. Matjašič, T., et al.; Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review. *Science of The Total Environment.* **2021**, *752*, 141959.
208. ISO, ISO 472:2013. Em *Plastics - Vocabulary*, **2013**.
209. Chandra, R.; Rustgi, R.; Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science.* **1998**, *23*, 1273-1335.
210. Mueller, R. J.; Biological degradation of synthetic polyesters - Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry.* **2006**, *41*, 2124-2128.
211. Rieger, B., et al. Em *Advances in Polymer Science*, Rieger, B.; Kunkel, A.; Coates, G. W.; Reichardt, R.; Dinjus, E.; Zevaco, T. A. (Edt.); Springer Heidelberg Dordrecht London New York, **2012**; 374.
212. ASTM, D883-20 Standard Terminology Relating to Plastics. Em ASTM International. West Conshohocken, PA, **2020**.
213. Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C.; Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova.* **2006**, *29*, 811-816.
214. Sawada, H.; ISO standard activities in standardization of biodegradability of plastics—development of test methods and definitions. *Polym. Degrad. Stabil.* **1998**, *59*, 365-370.
215. Rudnik, E. Em *Compostable Polymer Materials*, Rudnik, E. (Edt.); Elsevier: Amsterdam, **2008**; 112-166.

216. Ammala, A., et al.; An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*. **2011**, 36, 1015-1049.
217. Starnecker, A.; Menner, M.; Assessment of biodegradability of plastics under simulated composting conditions in a laboratory test system. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **1996**, 37, 85-92.
218. Hu, S. G., et al.; Antibacterial and biodegradable properties of polyhydroxyalkanoates grafted with chitosan and chitooligosaccharides via ozone treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 2797-2803.
219. Eubeler, J. P., et al.; Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2009**, 28, 1057-1072.
220. Eubeler, J. P., et al.; Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2010**, 29, 84-100.
221. Cosgrove, L., et al.; Effect of Biostimulation and Bioaugmentation on Degradation of Polyurethane Buried in Soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **2010**, 76, 810-819.
222. Kale, G., et al.; Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions. *J Polym Environ.* **2006**, 14, 317-334.
223. Pang, M. M., et al.; Degradation studies during water absorption, aerobic biodegradation, and soil burial of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 3656-3664.
224. Kijchavengkul, T., et al.; Atmospheric and soil degradation of aliphatic–aromatic polyester films. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 99-107.
225. Augusta, J., et al.; A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, 39, 673-678.
226. Moore, G. F.; Saunders, S. M.; *Advances in Biodegradable Polymers*. Taylor & Francis, **1998**.
227. Jarrett, P., et al. Em *Polymers as Biomaterials*, Shalaby, S. W.; Hoffman, A. S.; Ratner, B. D.; Horbett, T. A. (Edt.); Springer US: Boston, MA, **1984**; 181-192.
228. De Paoli, M. A.; *Degradação e estabilização de polímeros*. Artliber, **2009**.
229. Pickett, J. E.; Coyle, D. J.; Hydrolysis kinetics of condensation polymers under humidity aging conditions. *Polym. Degrad. Stabil.* **2013**, 98, 1311-1320.

230. Kint, D.; Muñoz-Guerra, S.; A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). **1999**, *48*, 346-352.
231. Acar, I., et al.; Modification of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Using Poly(L-Lactic Acid) (PLA) and Hydrolytic Stability. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **2006**, *45*, 351-359.
232. Bagheri, A. R., et al.; Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater. **2017**, *1*, 1700048.
233. Hindenlang, D. M.; Sedgwick, R. D. Em *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Allen, G.; Bevington, J. C. (Edt.); Pergamon: Amsterdam, **1989**; 573-588.
234. Smith, C. G., et al.; Analysis of Synthetic Polymers and Rubbers. *Analytical Chemistry*. **1995**, *67*, 97-126.
235. Beckey, H. D., et al.; *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry: International Series in Analytical Chemistry*. Elsevier Science, **2016**.
236. Prokai, L.; *Field Desorption Mass Spectrometry*. Taylor & Francis, **1989**.
237. Tanaka, K., et al.; Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry. **1988**, *2*, 151-153.
238. Karas, M.; Hillenkamp, F.; Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons. *Analytical Chemistry*. **1988**, *60*, 2299-2301.
239. Fenn, J. B., et al.; Electrospray ionization—principles and practice. **1990**, *9*, 37-70.
240. Aminlashgari, N.; Hakkarainen, M. Em *Mass Spectrometry of Polymers – New Techniques*, Hakkarainen, M. (Edt.); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; 1-37.
241. Gross, J. H. Em *Mass Spectrometry*, (Edt.); Springer, **2011**; 507-559.
242. Poretzky, A. A.; Geohegan, D. B.; Gas-phase diagnostics and LIF-imaging of 3-hydroxypicolinic acid maldi-matrix plumes. *Chemical Physics Letters*. **1998**, *286*, 425-432.
243. Musapelo, T.; Murray, K. K.; Particle Formation in Ambient MALDI Plumes. *Analytical Chemistry*. **2011**, *83*, 6601-6608.
244. Zenobi, R.; Knochenmuss, R.; Ion formation in MALDI mass spectrometry. **1998**, *17*, 337-366.
245. Knochenmuss, R.; Ion formation mechanisms in UV-MALDI. *Analyst*. **2006**, *131*, 966-986.

246. Fournier, I., et al.; Delayed extraction experiments using a repulsive potential before ion extraction: evidence of clusters as ion precursors in UV-MALDI. Part I: dynamical effects with the matrix 2,5-dihydroxybenzoic acid. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2002**, 213, 203-215.
247. Karas, M.; Krüger, R.; Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism. *Chemical Reviews*. **2003**, 103, 427-440.
248. Jaskolla, T. W.; Karas, M.; Compelling Evidence for Lucky Survivor and Gas Phase Protonation: The Unified MALDI Analyte Protonation Mechanism. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. **2011**, 22, 976-988.
249. Ehring, H., et al.; Role of photoionization and photochemistry in ionization processes of organic molecules and relevance for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. **1992**, 27, 472-480.
250. Chang, W. C., et al.; Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mechanism revisited. *Analytica Chimica Acta*. **2007**, 582, 1-9.
251. Hart-Smith, G.; Barner-Kowollik, C.; Contemporary Mass Spectrometry and the Analysis of Synthetic Polymers: Trends, Techniques and Untapped Potential. **2010**, 211, 1507-1529.
252. Gabriel, S. J., et al.; Matrix Segregation as the Major Cause for Sample Inhomogeneity in MALDI Dried Droplet Spots. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. **2014**, 25, 1356-1363.
253. Börnsen, K. O. In *Mass Spectrometry of Proteins and Peptides: Mass Spectrometry of Proteins and Peptides*, Chapman, J. R. (Edt.); Humana Press: Totowa, NJ, **2000**; 387-404.
254. Calvano, C. D., et al.; MALDI matrices for low molecular weight compounds: an endless story? *Analytical And Bioanalytical Chemistry*. **2018**, 410, 4015-4038.
255. Karas, M., et al.; Matrix Dependence of Metastable Fragmentation of Glycoproteins in MALDI TOF Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. **1995**, 67, 675-679.
256. Wetzel, S. J., et al.; The influence of matrix and laser energy on the molecular mass distribution of synthetic polymers obtained by MALDI-TOF-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2004**, 238, 215-225.
257. Sunner, J., et al.; Graphite surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of peptides and proteins from liquid solutions. *Analytical Chemistry*. **1995**, 67, 4335-4342.

258. Aminlashgari, N., et al.; Nanocomposites as novel surfaces for laser desorption ionization mass spectrometry. *Analytical Methods*. **2011**, *3*, 192-197.
259. Aminlashgari, N.; Hakkarainen, M.; Surface Assisted Laser Desorption Ionization-Mass Spectrometry (SALDI-MS) for Analysis of Polyester Degradation Products. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. **2012**, *23*, 1071-1076.
260. Griesser, H. J., et al.; Surface-MALDI mass spectrometry in biomaterials research. *Biomaterials*. **2004**, *25*, 4861-4875.
261. Gołda-Cępa, M., et al.; LDI-MS examination of oxygen plasma modified polymer for designing tailored implant biointerfaces. *RSC Advances*. **2014**, *4*, 26240-26243.
262. Srzić, D., et al.; Laser desorption Fourier-transform mass spectrometry of lignins. **1995**, *9*, 245-249.
263. Bayerbach, R., et al.; Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2006**, *77*, 95-101.
264. Chilom, G., et al.; Exploring the high-mass components of humic acid by laser desorption ionization mass spectrometry. **2008**, *22*, 1528-1532.
265. Crecelius, A. C., et al.; Effect of ecosystem type and fire on chemistry of WEOM as measured by LDI-TOF-MS and NMR. *Talanta*. **2017**, *162*, 589-596.
266. Stanger, R., et al.; The pyrolysis behaviour of solvent extracted metaplast material from heated coal using LDI-TOF mass spectroscopy measurements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2016**, *120*, 258-268.
267. Fergoug, T., et al.; Laser Desorption/Ionization-Time of Flight (LDI-TOF) and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight (MALDI – TOF) mass spectrometry of an Algerian asphaltene. *Egyptian Journal of Petroleum*. **2017**, *26*, 803-810.
268. Weyermann, C., et al.; Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. **2006**, *17*, 297-306.
269. Gallidabino, M., et al.; Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS. *Forensic Science International*. **2011**, *204*, 169-178.

270. Almeida, C. M., et al.; Study of chemical profile and of lines crossing using blue and black ink pens by LDI (+) MS and LDI (+) imaging. *Microchemical Journal*. **2019**, 148, 220-229.
271. Falco, L. F. G., et al.; An LDI-MSI approach for targeted and untargeted differentiation and assessment of pharmaceutical formulations. *Talanta*. **2019**, 197, 92-97.
272. Aminlashgari, N., et al.; Degradation profile and preliminary clinical testing of a resorbable device for ligation of blood vessels. *Acta Biomaterialia*. **2013**, 9, 6898-6904.
273. Hassanzadeh, S., et al.; Chemo-selective high yield microwave assisted reaction turns cellulose to green chemicals. *Carbohydrate Polymers*. **2014**, 112, 448-457.
274. Hassanzadeh, S., et al.; Microwave-Assisted Recycling of Waste Paper to Green Platform Chemicals and Carbon Nanospheres. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2015**, 3, 177-185.
275. ASTM, D1141-98(2013) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. Em ASTM International. West Conshohocken, PA, **2013**.
276. dos Santos, H. G., et al.; *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 5 ed. ed.; Brasília, DF: Embrapa, 2018., **2018**.
277. NOAA; *The National Oceanic and Atmospheric Administration*, disponível em https://coastwatch.noaa.gov/cw_html/NearRealTimeSearch.html?region=ALL&product=sst&sensor=ALL&daysback=1&desc=sat (acesso em 31/01/2021).
278. Kiehl, E. J., Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto. Em Piracicaba, **1998**; p 171.
279. Diaz, L. F., et al.; *Compost Science and Technology*. Elsevier Science, **2011**.
280. Silverstein, R. M., et al.; *Spectrometric identification of organic compounds*. 7 ed.; John Wiley & Sons: New York, **2005**.
281. Rivaton, A.; Gardette, J. L.; Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone. *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 66, 385-403.
282. Ates, S., et al.; Synthesis, characterization and thermally activated curing of polysulfones with benzoxazine end groups. *Polymer*. **2011**, 52, 1504-1509.
283. Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Photo-oxidation of aromatic polymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. **1998**, 261-262, 173-188.
284. Lobo, H.; Bonilla, J. V.; *Handbook of Plastics Analysis*. Taylor & Francis, **2003**.

285. Suzuki, M.; Shimanouchi, T.; Infrared and Raman spectra of adipic acid crystal. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **1969**, *29*, 415-425.
286. Miyake, A.; The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I The effect of crystallization. **1959**, *38*, 479-495.
287. Liang, C. Y.; Krimm, S.; Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **1959**, *3*, 554-574.
288. Cole, K. C., et al.; New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate). 1. Results from External Reflection Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 770-784.
289. Holland, B. J.; Hay, J.; The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*. **2002**, *43*, 1835-1847.
290. Donelli, I., et al.; Enzymatic surface modification and functionalization of PET: A water contact angle, FTIR, and fluorescence spectroscopy study. **2009**, *103*, 845-856.
291. Djebara, M., et al.; FTIR analysis of polyethylene terephthalate irradiated by MeV He⁺. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **2012**, *274*, 70-77.
292. Liu, X.-D., et al.; UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement. *Applied Surface Science*. **2013**, *264*, 61-69.
293. Rein, F. H. P. L. T. A.; Analysis of Artificially Weathered PET and a Separate PET Hydrolysis Evaluation Using the 4300 Handheld FTIR. *Journal*. **2017**, *Volume*.
294. Abdolahifard, M., et al.; Surface Modification of PET Fabric by Graft Copolymerization with Acrylic Acid and Its Antibacterial Properties. *ISRN Organic Chemistry*. **2011**, *2011*, 265415.
295. Aflori, M.; Drobova, M. Em *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Visakh, P. M.; Liang, M. (Edt.); William Andrew Publishing: Oxford, **2015**; 15-39.
296. Kruczek, B.; Matsuura, T.; Development and characterization of homogeneous membranes de from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide. *Journal of Membrane Science*. **1998**, *146*, 263-275.
297. Lufrano, F., et al.; Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. *J. Appl. Polym. Sci*. **2000**, *77*, 1250-1256.

298. Filip, D.; Macocinschi, D.; Thermogravimetric analysis of polyurethane–polysulfone blends. *Polymer International*. **2002**, *51*, 699-706.
299. Persson, J. C., et al.; Polysulfones tethered with benzimidazole. *Polymer*. **2006**, *47*, 991-998.
300. Martos, A. M., et al.; Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone. *Polymer Testing*. **2015**, *45*, 185-193.
301. Nayak, L., et al.; Influence of carbon nanofibers reinforcement on thermal and electrical behavior of polysulfone nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*. **2012**, *52*, 2424-2434.
302. Sinirlioglu, D., et al.; Novel membranes based on poly(5-(methacrylamido)tetrazole) and sulfonated polysulfone for proton exchange membrane fuel cells. *J. Appl. Polym. Sci*. **2014**, *131*, n/a-n/a.
303. Grover, N., et al.; Characterization of acrylic acid grafted poly(ethylene terephthalate) fabric. *J. Appl. Polym. Sci*. **2010**, *117*, 3498-3505.
304. Fávaro, S. L., et al.; Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO₄/HCl solutions. *Polym. Degrad. Stabil*. **2007**, *92*, 1219-1226.
305. Masmoudi, F., et al.; Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET). *Environ. Sci. & Pollut. Res*. **2018**, *25*, 23307-23314.
306. Das, P.; Tiwari, P.; Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochimica Acta*. **2019**, *679*, 178340.
307. Canevarolo, S. V. J.; *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed.; Editora Artliber: São Paulo, **2002**.
308. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.; *Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 8 ed.; LTC: Rio de Janeiro, **2012**.
309. Wunderlich, B.; *Thermal Analysis*. Elsevier Science, **2012**.
310. Momeni, S. M.; Pakizeh, M.; Preparation, characterization and gas permeation study of PSf/MgO nanocomposite membrane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. **2013**, *30*, 589-597.
311. Demirel, B., et al.; Crystallization Behavior of PET Materials. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*. **2011**, *13*, 26-35.
312. Gallagher, P. K., et al.; *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier New York, **1998**.

313. Córdoba, A., et al.; Avaliação da diversidade genética de fungos micorrízicos arbusculares em três estádios de estabilização de dunas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **2002**, *26*.
314. Ioakeimidis, C., et al.; The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*. **2016**, *6*, 23501.
315. Blanco, I., et al.; The regression of isothermal thermogravimetric data to evaluate degradation E_a values of polymers: A comparison with literature methods and an evaluation of lifetime prediction reliability. *Polym. Degrad. Stabil.* **2011**, *96*, 1947-1954.
316. Filip, D., et al.; Thermogravimetric study for polyurethane materials for biomedical applications. *Composites Part B: Engineering*. **2011**, *42*, 1474-1479.
317. Ravat, B., et al.; Electron irradiation of polyesterurethane: study of chemical and structural modifications using FTIR, UV spectroscopy and GPC. *Radiation Measurements*. **2001**, *34*, 31-36.
318. Zhu, F.-L., et al.; Thermal degradation process of polysulfone aramid fiber. *Thermal Science*. **2014**, *18*, 1637-1641.
319. Jiang, D. D., et al.; Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers. *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, *65*, 387-394.
320. Artham, T.; Doble, M.; Biodegradation of Physicochemically Treated Polycarbonate by Fungi. *Biomacromolecules*. **2010**, *11*, 20-28.
321. Ballara, A.; Verdu, J.; Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. *Polym. Degrad. Stabil.* **1989**, *26*, 361-374.
322. Rostami, R., et al.; The effect of concrete alkalinity on behavior of reinforcing polyester and polypropylene fibers with similar properties. *Cement and Concrete Composites*. **2019**, *97*, 118-124.
323. Alias, S.; Abdul-Hakim, N. A.; Terephthalic Acid (TPA) Recovery from Plastic Bottle of Polyethylene Terephthalate (PET) through Hydrolysis Treatment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **2022**, *1257*, 012007.
324. Stanica-Ezeanu, D.; Matei, D.; Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water. *Sci Rep*. **2021**, *11*, 4431.
325. Zeng, R., et al.; How similar is “similar,” or what is the best measure of soil spectral and physiochemical similarity? *PLOS ONE*. **2021**, *16*, e0247028.

326. Caetano, M. F. *Previsão das Propriedades do Poli(tereftalato de etileno)-PET e Estudo do Stress Cracking por Espectroscopia NIR e Imagem Hiperespectral* Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, **2015**.
327. Longi, P., et al.; Polyolefins containing intra-molecular crosslinks. **1968**, *116*, 113-121.
328. Kuhn, W.; Balmer, G.; Crosslinking of single linear macromolecules. **1962**, *57*, 311-319.
329. Frautschi, J. R., et al.; Degradation of polyurethanes in vitro and in vitro: comparison of different models. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **1993**, *1*, 305-313.
330. Oledzka, E., et al.; Synthesis and characterization of novel lipid functionalized poly(ϵ -caprolactone)s. **2011**, *119*, 1848-1856.
331. Cameron, N. R., et al.; Study of the formation of the open-cellular morphology of poly(styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM. *Colloid and Polymer Science*. **1996**, *274*, 592-595.
332. van Tienen, T. G., et al.; Tissue ingrowth and degradation of two biodegradable porous polymers with different porosities and pore sizes. *Biomaterials*. **2002**, *23*, 1731-1738.
333. Wu, C.; Gan, Z.; A novel method of studying polymer biodegradation. *Polymer*. **1998**, *39*, 4429-4431.
334. Hakkarainen, M. Em *Degradable Aliphatic Polyesters*, (Edt.); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2002**; 113-138.
335. Hakkarainen, M., et al.; Tuning the Release Rate of Acidic Degradation Products through Macromolecular Design of Caprolactone-Based Copolymers. *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, *129*, 6308-6312.
336. Coleman, M. M.; Zarian, J.; Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly(ϵ -caprolactone)-poly(vinyl chloride) system. **1979**, *17*, 837-850.
337. Wang, Y.; Yang, J.-F.; Physical properties and biodegradation of acrylic acid grafted poly(ϵ -caprolactone)/chitosan blends. *Journal of Polymer Research*. **2010**, *17*, 221-232.
338. Socrates, G.; *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, **2004**.
339. Phillipson, K., et al.; Thermal analysis FTIR spectroscopy of poly(ϵ -caprolactone). *Thermochimica Acta*. **2014**, *595*, 74-82.

340. Zain, N. M., et al., Characteristics of hydrolysis resistant polycaprolactone/palm kernel oil based polyol. Em *Advanced Materials Research*, **2012**; Vol. 576, pp 334-337.
341. Keroack, D., et al.; Molecular orientation in crystalline miscible blends. *Polymer*. **1999**, *40*, 243-251.
342. Grande, D., et al.; Porous thermosets via hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) fragments in cyanurate-based hybrid networks. *European Polymer Journal*. **2008**, *44*, 3588-3598.
343. Hernández, A. R., et al.; Poly (ϵ -caprolactone) degradation under acidic and alkaline conditions. **2013**, *3*, 70-75.
344. Shen, Z. Q., et al.; Comparison of polycaprolactone and starch/polycaprolactone blends as carbon source for biological denitrification. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **2015**, *12*, 1235-1242.
345. França, D. C., et al.; Photodegradation Mechanisms on Poly(μ -caprolactone) (PCL) *Materials Research*. **2018**, *21*.
346. Teearu, A., et al.; 2,5-Dihydroxybenzoic acid solution in MALDI-MS: ageing and use for mass calibration. **2014**, *49*, 970-979.
347. Wallace, W. E., et al.; 2,5-Dihydroxybenzoic acid: laser desorption/ionisation as a function of elevated temperature. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2005**, *242*, 13-22.
348. Goldberg, D.; A review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone). *J Environ Polym Degr*. **1995**, *3*, 61-67.
349. Toncheva, V., et al.; Synthesis and environmental degradation of polyesters based on poly (ϵ -caprolactone). *J Environ Polym Degr*. **1996**, *4*, 71-83.
350. Eldsäter, C., et al.; The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*. **2000**, *41*, 1297-1304.
351. Bartnikowski, M., et al.; Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. *Progress in Polymer Science*. **2019**, *96*, 1-20.
352. Sánchez-González, S., et al.; Hydrolytic Degradation and Mechanical Stability of Poly(ϵ -Caprolactone)/Reduced Graphene Oxide Membranes as Scaffolds for In Vitro Neural Tissue Regeneration. *Membranes (Basel)*. **2018**, *8*, 12.

353. Hakkarainen, M.; Albertsson, A. C.; Heterogeneous biodegradation of polycaprolactone – low molecular weight products and surface changes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2002**, *203*, 1357-1363.
354. Woodard, L. N.; Grunlan, M. A.; Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials. *ACS Macro Letters*. **2018**, *7*, 976-982.
355. Albertsson, A.-C., et al.; Effect of processing additives on (bio)degradability of film-blown poly(ϵ -caprolactone). **1998**, *70*, 61-74.
356. Höglund, A., et al.; Fingerprinting the degradation product patterns of different polyester-ether networks by electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2008**, *46*, 4617-4629.